ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

7. BAND, HEFT 3

MIT 19 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben März 1930

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Gunnar Hägg, Röntgenuntersuchungen über Molybdän- und Wolframnitride. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 5. 3. 30.)

J. Eggert und *F. Luft*, Zur Struktur der *B*-Cellulose. (Eingegangen am 11. 3. 30.)

Hans-Joachim Schumacher und *Gerhard Stieger*, Der thermische Zerfall des Chlordioxyds. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 11. 3. 30.)

A. Eucken, Erwiderung auf die voranstehenden Bemerkungen des Herrn I. RIDDICK PARTINGTON. (Eingegangen am 15. 3. 30.)

Otto Stelling, Über das *K*-Röntgenabsorptionsspektrum von Chlor in raumisomeren organischen Verbindungen. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 15. 3. 30.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung der Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Der Verlag trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser Wilhelm-Straße 7a.

Neue Dampfdruckmessungen des *Na* und die Bestimmung seiner chemischen Konstante.

Von

Rudolf Ladenburg und Erwin Thiele.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 29. 1. 30.)

Inhalt.

1. Ziel der Arbeit.

Bekanntlich haben sich für die chemische Konstante („Dampfdruckkonstante") einiger einatomiger Dämpfe Werte ergeben, die merklich von dem quantentheoretischen Wert (der Sackur-Tetrode-Sternschen Formel)

$$i^* = -1{\cdot}588 + \frac{3}{2} \log M \quad (M = \text{Molekulargewicht}) \tag{1}$$

abweichen[1]). Die Abweichung findet dem Sinne und ungefähr auch der Grösse nach ihre Erklärung durch die Theorie von W. Schottky[2]), nach der der obige Wert noch um den Briggischen Logarithmus des statistischen Gewichts der betreffenden Dampfatome im Normalzustand g zu vergrössern ist, weil die Grösse der elementaren Phasenzelle im Gasraum, statt h^3 wie bei obiger Formel angenommen, durch die g Einstellungsmöglichkeiten den Wert $\frac{h^3}{g}$ erhält. Wie die in letzter Zeit mehrfach veröffentlichten Zusammenstellungen zeigen[3]), sind bei

[1]) Die Konstante 1·588 ist mit dem zur Zeit sichersten Wert $\frac{h}{e^{4/3}} = 1{\cdot}756 \cdot 10^{-14}$ berechnet (vgl. Landolt-Börnstein, 2. Erg.-Bd., Art. 143, zur Zeit im Druck).
[2]) W. Schottky, Physikal. Z. **22**, 1. 1921. **23**, 9, 448. 1922. Siehe auch R. H. Fowler, Phil. Mag. (6) **45**, 31. 1923. [3]) Vgl. F. Simon, Handb. d. Physik **10**, 384. 1926. P. Harteck, Z. physikal. Ch. **134**, 1. 1928. A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 236. 1930.

den Atomen mit abgeschlossenen Elektronengruppen ($g = 1$) — bei *Ne*, *Ar*, *Hg*, *Cd*, *Zn* — in der Tat innerhalb der Messfehler von $\pm 0{\cdot}04$ bis $0{\cdot}10$ praktisch keine Abweichungen von dem Werte i^* der Formel (1) vorhanden[1]; und bei den anderen einatomigen Stoffen ist meist die Grössenordnung der Abweichung von dem theoretisch erwarteten Betrag — doch sind durchweg die Messfehler für eine quantitative Prüfung des SCHOTTKYschen Zusatzgliedes noch zu gross[2].

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen — die übrigens schon vor mehreren Jahren begonnen wurden, als die Sachlage noch zweifelhafter war als heute — hatten deshalb zum Ziel, wenigstens in einem Fall durch Steigerung der Messgenauigkeit die dargelegte Frage wegen ihrer grundsätzlichen Bedeutung zu entscheiden.

2. Frühere Berechnungen der chemischen Konstante des *Na*.

Als Objekt der Untersuchung wurde *Na* gewählt. Dessen chemische Konstante und zugleich die des *K* wurde zuerst vor einiger Zeit von LADENBURG und MINKOWSKI[3] auf Grund eigener optischer Untersuchungen und mit Benutzung der Dampfdruckmessungen von HABER und ZISCH[4] berechnet. Dabei ergaben sich bemerkenswerte Unterschiede[5] gegen die Werte der obigen Formel (1), nämlich für *Na*: $i = 0{\cdot}85$ und für *K*: $i = 1{\cdot}02$, während nach Formel (1) für *Na*: $i^* = 0{\cdot}45_5$ und für *K*: $i^* = 0{\cdot}80_0$ ist; die gefundenen Unterschiede betragen also bei *Na*: $+0{\cdot}40$ und bei *K*: $+0{\cdot}22$.

Die kurz vorher veröffentlichte SCHOTTKYsche Theorie liefert für *Na* und *K* als Zusatzglied zu i^* den Wert $+0{\cdot}303$; denn — wegen des Eigendrehimpulses des einen Valenzelektrons — ist für diese Atome $g = 2$, wie sowohl durch spektroskopische Messungen als durch den STERN-GERLACHschen Versuch bewiesen wird[6]. Die gefundenen Unter-

[1] Hier ist also zugleich experimentell erwiesen, dass das Impulsmoment der Kerne (der „Kerndrall“) keine Rolle spielt, was a priori bei dem betrachteten heterogenen Gleichgewicht nicht selbstverständlich ist. Diese Frage ist ausführlich diskutiert in dem Lehrbuch der Thermodynamik von W. SCHOTTKY, S. 317ff. 1929.
[2] Vgl. EUCKEN, loc. cit., S. 247. [3] R. LADENBURG und R. MINKOWSKI, Z. Physik **8**, 137. 1921. [4] F. HABER und W. ZISCH, Z. Physik **9**, 302. 1922. [5] Abweichungen der chemischen Konstante vom theoretischen Wert waren damals nur bei Jod und Chlor im einatomigen Zustand bekannt (vgl. O. STERN, Ann. Physik **44**, 497. 1914; W. NERNST, Z. Elektrochem. **22**, 185. 1916; H. BRAUNE, Z. anorg. Ch. **111**, 109. 1920). Sie galten zwar ebenso wie bei *Na* und *K* zunächst als unsicher, sind später aber voll bestätigt worden (vgl. K. WOHL, Z. physikal. Ch. **110**, 166. 1924).
[6] Wegen der Berücksichtigung des Kerndralls vgl. das in Anm. 1 Gesagte.

schiede schienen daher die SCHOTTKYsche Theorie zu bestätigen. Allerdings waren die experimentellen Unterlagen der Berechnung für *Na* und *K* damals, wie besonders betont wurde, noch recht unsicher, da die spezifischen Wärmen unterhalb 50° abs. noch nicht gemessen und auch bei hohen Temperaturen nicht gut bekannt waren. Auch der Dampfdruck war nur in einem kleinen Temperaturintervall gemessen.

In der Zwischenzeit sind die fehlenden Messungen der spezifischen Wärmen für *Na* und *K* ausgeführt worden; SIMON und ZEIDLER, denen wir die Messungen bei tiefen Temperaturen verdanken, haben sogleich auch eine Neuberechnung der chemischen Konstante von *Na* und *K* vorgenommen[1]) und dabei die von LADENBURG-MINKOWSKI (L.-M.) gefundenen Werte und die Abweichungen von den theoretischen Werten im wesentlichen bestätigt. Sie fanden, dass man in der Tat so, wie es L.-M. getan hatten, den Abfall der spezifischen Wärme bei *Na* sowohl wie bei *K* durch eine DEBYE-Funktion darstellen kann, ohne Fehler über 1% zu begehen, wobei für *Na* $\Theta = 159$ und für *K* $\Theta = 99{\cdot}5$ zu setzen ist (während L.-M. die Θ-Werte 160 und 100 benutzt hatten, also praktisch die gleichen Werte); übrigens war, wie SIMON und ZEIDLER betonten, zu erwarten, dass man die spezifischen Wärmen des *Na* und *K* durch eine DEBYE-Funktion darstellen kann, da diese Elemente einatomig kristallisieren und bei solchen Substanzen in den allermeisten Fällen eine DEBYE-Funktion ausreicht. Ein merklicher Unterschied gegen die Berechnung von L.-M. entstand nur durch die Benutzung des JITAKAschen Wertes für die spezifische Wärme des flüssigen *Na*[2]) $C_k = 7{\cdot}98$, während L.-M. mit $C_k = 7{\cdot}30$ (nach GRIFFITH und RENGADE) gerechnet hatten. Dadurch wurde der in der Dampfdruckformel (2) (siehe S. 168) auftretende Faktor von $\log T$ gleich 1·51 (statt 1·178 wie bei L.-M.), und für die chemische Konstante des *Na* ergab sich $i_{Na} = 0{\cdot}97 \pm 0{\cdot}23$ (berechnet mittels der aus den Messungen von HABER und ZISCH abgeleiteten Dampfdruckformel

$$\log p = -\frac{26890}{4{\cdot}573}\,\frac{1}{T} - 1{\cdot}51 \log T + 12{\cdot}52_1$$

und durch Anwendung der Dampfdruckformel auf den Schmelzpunkt $T_s = 371°$ abs.); so wuchs die Abweichung von i^* auf $+0{\cdot}52$, also

[1]) F. SIMON und W. ZEIDLER, Z. physikal. Ch. **123**, 383. 1926. Siehe auch F. SIMON, Z. physikal. Ch. **110**, 572. 1924. [2]) J. IITAKA, Sci. Rep. Tohoku 8, 99. 1919.

auf einen Wert, der näher an log 3 als an log 2 liegt. Die Untersuchungen Wohls[1]) an Chlor, Brom und Jod und diejenigen Simons[2]) an Blei, Wolfram und Kohlenstoff lieferten wesentlich grössere Abweichungen der chemischen Konstante von i^*, die zudem ein deutliches Anwachsen mit der Verdampfungswärme zeigten: nämlich Abweichungen von der Grösse 1 bis 2, die nach der Schottkyschen Theorie zunächst kaum zu verstehen waren[3]). Andererseits haben die Versuche Hartecks im Euckenschen Laboratorium[4]) an *Ag*, *Cu*, *Au* den genannten Zusammenhang mit der Verdampfungswärme nicht bestätigt und an all den genannten Stoffen Abweichungen $i - i^*$ geliefert, die — allerdings mit erheblichen Fehlergrenzen — um den Wert $\log 2 = 0{\cdot}30$ herum liegen[5]).

Den Hauptanteil an den oben genannten Fehlergrenzen $\pm 0{\cdot}23$ der chemischen Konstante von *Na* hat nach Simon und Zeidler die Verdampfungswärme, nämlich 0·14 entsprechend einem möglichen Fehler von $\pm 2\%$ in l'_0. Aus diesem Grunde war zur Verringerung der Fehlergrenzen vor allem eine Neubestimmung der Dampfdruckkurve des *Na* in möglichst grossem Temperaturintervall erforderlich; ausserdem sollte der Einfluss eventuell vorhandener mehratomiger Moleküle auf die Grösse von i in Rechnung gesetzt werden.

Bei Beginn der vorliegenden Arbeit waren nur die Dampfdruckmessungen von Haber und Zisch in dem kleinen Temperaturintervall[6]) 746° bis 838° abs. bekannt[7]); sie zeigen ausserdem Schwankungen von 3% zwischen Einzelwerten, die zur gleichen Temperatur gehören, so dass sie für den vorliegenden Zweck nicht genau genug sind.

Andererseits können die optischen Messungen der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in der Umgebung der D-Linien von

[1]) K. Wohl, Z. physikal. Ch. **110**, 169. 1924. Siehe auch H. Braune und H. Ramstetter, Z. physikal. Ch. **102**, 480. 1922. [2]) F. Simon, Z. physikal. Ch. **110**, 572. 1924. [3]) Vgl. dazu auch W. Schottky, Physikal. Z. **23**, 448. 1923. F. Simon, loc. cit., sowie Ber. Berl. Akad. **1926**, 477. Ferner W. Schottky, Thermodynamik, speziell S. 275 bis 276. 1929, wo der Einfluss mehrerer dem Normalzustand nahe benachbarter Quantenzustände zur Erklärung der grossen Abweichungen von i^* herangezogen wird. [4]) P. Harteck, Z. physikal. Ch. **134**, 1. 1928. [5]) Vgl. die graphische Darstellung bei F. Simon, loc. cit., Fig. 2. 1924 und bei P. Harteck, loc. cit., Fig. 8. Siehe auch J. H. van Vleck, Physic. Rev. **28**, 1010. 1926. [6]) Wenn im folgenden hinter dem Zahlenwert der Temperatur nicht Grad Celsius steht, ist die absolute Temperatur gemeint. [7]) Wegen der indessen anderweitig veröffentlichten Dampfdruckmessungen des *Na* vgl. S. 170 und besonders Abschn. 4.

L.-M. im Temperaturintervall 509° bis 694° abs. nicht als absolute Dampfdruckmessungen bezeichnet und verwendet werden, da die hierdurch bestimmte Zahl der „Oszillatoren" oder „Dispersionselektronen" $\mathfrak{N}$ a priori keineswegs gleich der Atomzahl N gesetzt werden kann. Immerhin ist nach wohlbegründeten theoretischen Überlegungen $\mathfrak{N}$ proportional N, also $\mathfrak{N} = f \cdot N$, wobei der Proportionalitätsfaktor f, die sogenannte Oszillatorenstärke, als Atomkonstante anzusehen ist; daher ist theoretisch zu erwarten, dass die $\mathfrak{N}$-Werte geradeso mit der Temperatur und dem Dampfdruck anwachsen wie die Zahl N der Atome. Berechnet man also mit L.-M. aus den $\mathfrak{N}$-Werten einen fiktiven Dampfdruck $\mathfrak{p}$, ebenso wie man aus der Atomdichte nach der Zustandsgleichung den wahren Dampfdruck p berechnet, und trägt die Summe

$$\log \mathfrak{p} + \frac{C_k - C_p}{R} \log T$$

als Funktion von $\frac{1}{T}$ graphisch auf, so bekommt man eine Gerade, deren Neigung mit der der wahren Dampfdruckkurve übereinstimmend die Verdampfungswärme des *Na* liefern muss; diese ist also auch aus „optischen Dampfdruckmessungen" berechenbar[1]). Andererseits ist zur Bestimmung der Oszillatorenstärke f, die durch ihren Zusammenhang mit dem EINSTEINschen Koeffizienten der Übergangswahrscheinlichkeit der Spektrallinie, an der $\mathfrak{N}$ bzw. f gemessen ist, besonders theoretisches Interesse beansprucht[2]), die Kenntnis des wahren Dampfdruckes erforderlich; auch aus diesem Grunde waren neue Dampfdruckmessungen erwünscht, und zwar in einem Temperaturintervall, das auch die optischen Messungen von L.-M. umfasst.

Während diese bereits im Gange waren, sind eine Reihe andersartiger Dampfdruckmessungen des *Na* veröffentlicht worden, auf die wir bei Besprechung der Ergebnisse in Abschnitt 4 ausführlich eingehen und die wir mit unseren neuen Versuchen vergleichen werden. Hier sei nur bereits auf die besonders genauen Messungen von EDMONDSON und EGERTON[3]) und auf ihre ausführliche Diskussion der bis dahin vorliegenden anderweitigen Bestimmungen des *Na*- (und *K*-)

---

[1]) Wegen des von dem unseren abweichenden Werte der Verdampfungswärme, den WEINGEROFF (Z. Physik **45**, 416. 1927) aus optischen Messungen erhalten hat, vgl. S. 180. [2]) Vgl. R. LADENBURG, Z. Physik **4**, 451. 1921. R. LADENBURG und F. REICHE, Naturw. **11**, 596. 1923. [3]) W. EDMONDSON und A. EGERTON, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 521. 1927.

Dampfdruckes mit dem Ziel der Berechnung ihrer chemischen Konstante[1]) hingewiesen. Auf ihr Ergebnis $i_{Na} = 0{\cdot}63$ und die Differenz $i - i^* = +0{\cdot}18$, die sich also von der theoretisch nach SCHOTTKY erwarteten Differenz in entgegengesetzter Richtung wie die von SIMON und ZEIDLER berechnete ($+0{\cdot}52$) unterscheidet, kommen wir später zurück[2]).

3. Neue Messungen des *Na*-Dampfdruckes.

Die hier mitzuteilenden Versuche wurden nach der bekannten Strömungsmethode ausgeführt[3]), die für *Na* bereits von HABER und ZISCH verwendet, aber von uns in mannigfacher Beziehung verbessert worden ist. Vor allem sollte jede Spur von Verunreinigungen des *Na* ausgeschlossen werden. Deshalb wurde, in grundsätzlicher Abänderung älterer Anordnungen, die ganze Apparatur in Glasteile verschmolzen und auf Hochvakuum ausgepumpt; das *Na*-Metall, von Kahlbaum bezogen, wurde nach DUNOYERS Vorschrift[4]) von leichterflüchtigen Substanzen befreit und im Vakuum in die Apparatur hineindestilliert. Derart gereinigtes *Na* zeigte einen Schmelzpunkt[5]) von $97{\cdot}8 \pm 0{\cdot}1°$ C. Durch besondere optische Absorptionsmessungen, die ebenso wie alle Einzelheiten der Anordnung und Versuche in der Dissertation des einen von uns (THIELE) beschrieben werden, wurde nachgewiesen, dass der Partialdruck des in Spuren dem *Na* stets beigemengten *K* bei den untersuchten Temperaturen (oberhalb 340° C) sicher unter 1% blieb. Als strömendes Gas wurde neben besonders vorgereinigtem Stickstoff gereinigtes Argon[6]) verwendet und dadurch jede Reaktion mit *Na* mit Sicherheit vermieden. Übrigens zeigten die Vergleichsmessungen, dass auch der von HABER und ZISCH verwendete Stickstoff unter den benutzten Bedingungen mit *Na* nicht reagiert, wie

---

1) W. EDMONDSON und A. EGERTON, Pr. Roy. Soc. (A) **113**, 533. 1927.
2) Anmerkung bei der Korrektur: Ebenso auf die Berechnung der chemischen Konstante durch W. H. RODEBUSH (Pr. Nat. Acad. Washington **13**, 185. 1927), die uns erst während der Drucklegung dieser Arbeit bekannt wurde. 3) Vgl. z. B. Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 8, Teil 2, S. 548 (Artikel HARTECK). 4) L. DUNOYER, Le Radium **9**, 1. 1912; siehe auch R. MINKOWSKI, Ann. Physik **66**, 206. 1921. 5) EDMONDSON und EGERTON geben als Schmelzpunkt ihres *Na* 97·7° C an, in guter Übereinstimmung mit TAMMANN 97·8°, GRIFFITH 97·61°, BRIDGMAN 97·63°, RENGADE 97·9°. 6) Das Argon wurde uns in liebenswürdiger Weise von der Firma Linde, Höllriegelskreuth, in grosser Reinheit kostenlos zur Verfügung gestellt, wofür wir der Firma und besonders Herrn Dr. POLLITZER unseren aufrichtigen Dank auch an dieser Stelle aussprechen möchten.

es die Autoren nach den Angaben von ZEHNDER[1]) angenommen hatten. Durch Variation des Druckes und der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs bzw. des Argons wurde die vollständige Sättigung des unter vermindertem Druck (56 bis 112 mm) strömenden Gases mit *Na*-Dampf erwiesen. Ferner wurde besonderer Wert auf räumliche und zeitliche Konstanz der Temperatur in dem verwendeten 50 cm langen Ofen und auf ihre sehr genaue Messung verwendet, da 0·5° Temperaturänderung in dem verwendeten Temperaturgebiet den Dampfdruck bereits um 1% verändert. Die erreichte absolute Messungsgenauigkeit der Temperatur betrug 0·2° bis 0·3°. Die im Temperaturintervall von 375° bis 500° C (648° bis 773° abs.) bestimmten Dampfdrucke (0·18 bis 3·8 mm) besitzen, wie wir glauben, einen mittleren Fehler von etwa 1%; bei der tiefsten Temperatur von 341° ($p = 0{\cdot}06$ mm) war die mitgeführte *Na*-Menge auch bei 7½ Stunden Strömungsdauer so gering, dass nur eine Genauigkeit von ~2% erreicht werden konnte[2]).

Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen und die daraus berechneten Mittelwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt; die bei nahe gleicher Temperatur gefundenen Drucke weichen von ihren Mittelwerten im allgemeinen um 1%, bei 341·5° um 2% ab.

Diese Dampfdrucke sind, wie besonders betont werden muss, ebenso wie alle bisher vorliegenden Dampfdruckmessungen des *Na*, unter der Voraussetzung berechnet, dass der *Na*-Dampf einatomig ist. Die benutzte Methode liefert ja nicht unmittelbar den Dampfdruck selbst, sondern die mit einer bekannten Menge Fremdgas mitgewanderte Zahl der *Na*-Mole Z. Zur Berechnung des zugehörigen Druckes des *Na*-Dampfes ist eine Annahme über das Gewicht der *Na*-Moleküle im Dampf erforderlich. Setzt man das Molekulargewicht gleich dem Atomgewicht des *Na* (23·0), so erhält man die angegebenen Drucke p. Ist jedoch ein Teil der Atome zu zweiatomigen Molekülen assoziiert, und ist γ der Bruchteil: Zahl der vorhandenen Na_2-Moleküle zur Zahl aller vorhandenen Moleküle, so ist der wahre Gesamtdruck: $p_s = \frac{p}{1+\gamma}$. Denn wenn Z_s die wahre Gesamtzahl der einzelnen Dampfmoleküle ist, so ist

$$Z_s \cdot (2\gamma + 1 - \gamma) \cdot 23 = Z \cdot 23,$$

und die Zahl der einatomigen Moleküle ist

$$Z_A = \frac{1-\gamma}{1+\gamma} Z.$$

---

[1]) L. ZEHNDER, Ann. Physik **52**, 56. 1894. [2]) Das *Na* wurde nach der Methode von MYLIUS und FOERSTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1483. 1891; siehe auch F. HABER und H. SCHWENKE, Z. Elektrochem. **10**, 143. 1904) mit Jodeosin und Äther titriert, wobei noch Mengen von 6 mg *Na* auf etwa ½%, und Mengen von 0·3 mg auf 2% genau bestimmt werden konnten.

Also ist der wahre Dampfdruck (Partialdruck) der Atome

$$p_A = \frac{1-\gamma}{1+\gamma} p = \frac{p}{1+2\varepsilon} = \frac{p_M}{\varepsilon},$$

und der Partialdruck der Moleküle

$$p_M = p \frac{\varepsilon}{1+2\varepsilon},$$

wenn ε das Verhältnis des Druckes der Moleküle zu dem der Atome ist.

Tabelle 1.

	Beobachtet		Mittelwerte			Berechnet nach Gleichung			
			Temperatur			(α)		(β)	
	t °C	p mm Hg	t^0 C	T abs.	p mm Hg	$\bar{p}$	δ	$\bar{p}$	δ
I.	341·3 341·8	0·0652 0·0635	341·5$_5$	614·5$_5$	0·0644	0·0641	+ 0·5	0·0631	− 2·0
II.	376·0 376·1	0·182 0·183	376·0$_5$	649·0$_5$	0·1825	0·1843	+ 1·0	0·185	+ 1·4
III.	401·8 402·1	0·383 0·385	401·9$_5$	674·9$_5$	0.384	0·383	− 0·2	0·385	+ 0·2
IV.	427·7 428·4 428·0	0·732 0·764 0·750	428·0$_5$	701·0$_5$	0·749	0·762	+ 2·0	0·761	+ 1·9
V.	451·2 450·8 451·1	1·319 1·298 1·330	451·0	724·0	1·314	1·311	− 0·2	1·330	+ 1·4
VI.	497·8 498·3 498·5	3·81 3·825 3·90	498·2	771·2	3·845	4·030	+ 4·8	3·759	− 2·3
						$\Sigma\delta^2 = 28{\cdot}3$		$\Sigma\delta^2 = 16{\cdot}8$	
						$\delta = \frac{\bar{p}-p}{p}\cdot 100$			

$$\log(\bar{p}\cdot T^{1{\cdot}52}) = -\frac{26400}{4{\cdot}573}\cdot\frac{1}{T} + 12{\cdot}439 \text{ (graph. aus I—VI)} \qquad (\alpha)$$

$$\log(\bar{p}\cdot T^{1{\cdot}178}) = -\frac{26167}{4{\cdot}573}\cdot\frac{1}{T} + 11{\cdot}396 \text{ (berechn. aus I—VI)} \qquad (\beta)$$

In der obigen Tabelle sind die unmittelbar berechneten Drucke p angegeben. In Abschnitt 5 werden wir den Partialdruck der Moleküle als Funktion der Temperatur und die entsprechenden Werte der Partialdrucke der Atome und Moleküle zu berechnen versuchen.

Vorläufig berechnen wir unter der Annahme der Einatomigkeit des Dampfes aus den Messungen die Konstanten l'_0 und C der Dampfdruckformel:

$$\log p = -\frac{l'_0}{4{\cdot}573}\frac{1}{T} + b\log T + C \qquad (2)$$

(p in mm). Hierbei ist $b = \frac{C_p - C_k}{R}$, $R = 1{\cdot}985$, $C_p = 4{\cdot}963$, und es ist angenommen, dass die spezifische Wärme des flüssigen Na C_k im untersuchten Temperaturintervall konstant ist. Die Messungen von Iitaka (loc. cit.) ergeben in der Tat einen zwischen 100° und 300° C konstanten Wert der Molwärme $C_k = 7{\cdot}98$, dessen Genauigkeit 1 bis 2% sein soll; nach Griffith und nach Rengade ist beim Schmelzpunkt bzw. etwas oberhalb $C_k = 7{\cdot}30$. Die neuesten uns bekannten Messungen rühren von Dixon und Rodebush[1]) her; sie ergeben eine geringe Abnahme des C_k-Wertes von 7·53 bei 123° C auf 7·35 bei 178° C. Wir wollen zunächst die Berechnung der Dampfdruckformel mit den konstanten Werten

$$C_k = 7{\cdot}98,\ b = -1{\cdot}52 \qquad (\alpha)$$

(wie Simon und Zeidler) und

$$C_k = 7{\cdot}30,\ b = -1{\cdot}178 \qquad (\beta)$$

(wie L.-M.) durchführen[2]). Es wird sich zeigen (siehe Abschn. 6, Tabelle 5), dass unser Endresultat, die Grösse der chemischen Konstante, nicht wesentlich dadurch beeinflusst wird, welchen Wert von C_k wir zur Ausrechnung benutzen.

So ergibt sich

$$\log(\bar{p}\,T^{1{\cdot}52}) = -\frac{26400}{4.573}\frac{1}{T} + 12{\cdot}439 \Bigg|_{T=614}^{T=771} \qquad (\alpha)$$

[graphisch an die Messpunkte angepasst[3])],

bzw.

$$\log(\bar{p}\,T^{1{\cdot}178}) = -\frac{26167}{4{\cdot}573}\frac{1}{T} + 11{\cdot}396 \Bigg|_{T=614}^{T=771} \qquad (\beta)$$

(nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet).

Die nach diesen zwei Formeln berechneten Drucke $\bar{p}$, ihre prozentualen Abweichungen δ von den gemessenen Werten p und die Summe der Fehlerquadrate $\Sigma\delta^2$ finden sich in Tabelle 1 angegeben; darnach gibt die zweite Formel die kleinere Fehlerquadratsumme. Die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Drucken liegen bei (β) innerhalb der Messfehler; bei (α) sind jedoch die Abweichungen des Druckes bei 771° fast 5%. In Fig. 1 sind die

[1]) A. Dixon und W. R. Rodebush, J. Am. chem. Soc. **49**, 1162. 1927.
[2]) W. H. Rodebush benutzt in der oben S. 166, Anm. 2) zitierten Arbeit den Wert $C_k = 7{\cdot}44_4$ und berechnet die Dampfdruckformel mit $b = -1{\cdot}25$. [3]) Da diese Berechnungen nicht als endgültig anzusehen sind, ist eine exaktere Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate überflüssig.

Werte von $\log (p\, T^{1 \cdot 178})$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ eingetragen, zusammen mit den anderweitig gemessenen Dampfdruckwerten, auf die wir gleich näher zu sprechen kommen. Die eingezeichnete Gerade ist bei hohen Temperaturen THIELES Werten, bei tiefen Temperaturen den anderen Messpunkten angepasst (vgl. Abschn. 4). Man sieht, dass THIELES Werte (+ + +) — mit Ausnahme des Punktes bei 771° $\left(\frac{1}{T} = 1 \cdot 297\right)$ — innerhalb der Messfehler auf der Geraden liegen.

Extrapoliert man die Formeln (α) und (β) auf den Siedepunkt bei Normaldruck[1]) ($t = 883°$ C, $T = 1156$), so findet man aus Gleichung (α) $\bar{p} = 615$ mm, aus Gleichung (β) $\bar{p} = 689$ mm. Auf die Abweichung dieser Werte von 760 mm und auf ihre vermutliche Ursache wird am Schluss des folgenden Abschnitts nach Besprechung der anderweitigen Dampfdruckmessungen näher eingegangen werden.

4. Anderweitige Messungen des *Na*-Dampfdruckes.

a) Die aus den Versuchen von HABER und ZISCH (a. a. O.) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnete[2]) Dampfdruckformel lautet:

$$\log (p \cdot T^{1 \cdot 52}) = -\frac{26959}{4 \cdot 573} \cdot \frac{1}{T} + 12 \cdot 571 \quad \Big|_{746}^{838}$$

bzw.

$$\log (p \cdot T^{1 \cdot 178}) = -\frac{26420}{4 \cdot 573} \cdot \frac{1}{T} + 11 \cdot 435$$

Die gemessenen Drucke liegen — wie auch aus einer graphischen Darstellung in sehr grossem Massstabe hervorgeht (vgl. Fig. 1) — etwa 6 bis 7% niedriger als die neuen Messwerte von THIELE bzw. als die aus ihnen nach obigen Formeln berechneten Drucke.

b) Im gleichen Temperaturintervall liegen Messungen von RODEBUSH und DE VRIES[3]) nach der neuartigen halbstatischen Methode von RODEBUSH und DIXON[4]). Die Neuberechnung ihrer Messungen nach der Formel (α) ergibt[5]):

$$\log (p \cdot T^{1 \cdot 52}) = -\frac{26993}{4 \cdot 573} \cdot \frac{1}{T} + 12 \cdot 649 \quad \Big|_{787}^{870}$$

[1]) Vgl. C. T. HEYCOCK und LAMPLOUGH, Pr. chem. Soc. **28**, 3. 1912. [2]) Die von SIMON und ZEIDLER berechneten Konstanten sind ein wenig anders. [3]) W. R. RODEBUSH und TH. DE VRIES, J. Am. chem. Soc. **47**, 2488. 1925. [4]) W. R. RODEBUSH und A. DIXON, Physic. Rev. **26**, 851. 1925. Siehe auch Handb. d. Experimentalphysik, Bd. VIII/2, S. 550. [5]) Die Verfasser stellen ihre Messungen durch die empirische Formel $\log (p \cdot T^{1 \cdot 618}) = -\frac{5922}{T} + 12 \cdot 9605$ dar $\left(\text{es ist } 5922 = \frac{27081}{4 \cdot 573}\right)$.

Dampfdruckkurve des Na: $lg\,(p \cdot T^{1,178}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$

- □ Haber–Zisch
- ▽ Rodebush–De Vries (tiefe Temperaturen)
- △ Rodebush–De Vries (hohe Temperaturen)
- ◇ Edmondson–Egerton
- + Thiele
- ⊙ Ladenburg–Minkowski (nach magneto-optischen Messungen der Zahl der Dispersionselektronen)

$p = 11{,}5\,mm$; $T = 800°$; $750°$; $p = 0{,}46$; $700°$; $650°$; $p = 5{,}2 \cdot 10^{-2}$; $600°$; $p = 5{,}9 \cdot 10^{-3}$; $550°$; $p = 6{,}6 \cdot 10^{-4}$; $500°$; $p = 7{,}3 \cdot 10^{-5}\,mm$; $T = 476°$

$\uparrow lg\,(p \cdot T^{1,178})$ $\quad \rightarrow \frac{1}{T} \cdot 10^3$

Fig. 1.

so d
zwis

von
ratu
die
nisse

dieje
keit

bzw.

ist Σ

eine
eine
der
FITH
steig
als
beim

dass

= 0·
Sie f
durc

darg
ergi

Roy.

Sie liegen im Mittel 15% höher als die von Haber und Zisch, so dass die aus Thieles Messungen ein wenig extrapolierte Gerade zwischen diese beiden Messreihen fällt (vgl. Fig. 1).

c) Schliesslich haben die gleichen Verfasser[1]) sowie unabhängig von ihnen Edmondson und Egerton[2]) bei relativ niedrigen Temperaturen *Na*-Dampfdrucke nach der Knudsenschen Methode gemessen, die recht gut miteinander übereinstimmen (vgl. Fig. 1). Die Ergebnisse von Rodebush und de Vries genügen der Gleichung

$$\log(p\cdot T^{1\cdot 52}) = -\frac{26031}{4\cdot 573}\cdot\frac{1}{T} + 12\cdot 243\Big|_{455}^{534},$$

diejenigen von Edmondson und Egerton, die eine innere Genauigkeit von etwa 1% besitzen, der Gleichung

$$\log(p\cdot T^{1\cdot 52}) = -\frac{26246}{4\cdot 573}\cdot\frac{1}{T} + 12\cdot 334\Big|^{571}$$

bzw.

$$\log(p\cdot T^{1\cdot 178}) = -\frac{25775}{4\cdot 573}\cdot\frac{1}{T} + 11\cdot 205\Big|_{496}$$

(Die Fehlerquadratsumme der letzten Formel für die 4 Messpunkte ist $\Sigma\delta^2 = 12$, wenn δ wie in Tabelle 1 die Bedeutung $\frac{p_{\text{ber}} - p_{\text{beob}}}{p}\cdot 100$ hat.)

Die Verfasser selbst haben — wie eingangs erwähnt — bereits eine sorgfältige Diskussion aller damals vorliegenden Messungen und eine Berechnung der chemischen Konstante vorgenommen; auf Grund der Messungen der spezifischen Wärme des flüssigen *Na* durch E. Griffith[3]) nehmen sie an, dass diese nicht konstant ist, sondern mit steigender Temperatur abnimmt, und rechnen mit einem Wert $C_k = 6\cdot 31$ als Mittel zwischen dem gemessenen Wert beim Schmelzpunkt und beim Siedepunkt, indem sie Griffiths Ergebnisse extrapolieren, so dass der Exponent von $\log p$ in der Dampfdruckformel $\frac{6\cdot 31 - 4\cdot 963}{1\cdot 985}$ $= 0\cdot 679$ wird. (Wir haben oben die Werte $C_k = 7\cdot 90$ und $7\cdot 30$ benutzt.) Sie finden, dass ihre Werte sowie die von Haber und Zisch am besten durch die Gleichung

$$\log(p\cdot T^{0\cdot 6794}) = -\frac{25487}{4\cdot 573}\cdot\frac{1}{T} + 9\cdot 725_5$$

dargestellt werden. Für den Siedepunkt unter Atmosphärendruck ergibt diese Gleichung $p = 667$ statt 760 mm.

---

[1]) Siehe Anm. 3 und 5, S. 170. [2]) W. Edmondson und A. Egerton, Pr. Roy. Soc. **113**, 520. 1927. [3]) E. Griffith, Pr. Roy. Soc. **89**, 561. 1914.

d) Die genauesten Messungen scheinen die von Edmondson und Egerton und von Rodebush und de Vries bei niedriger Temperatur und die neuen von Thiele bei höherer Temperatur zu sein; sie umfassen das Temperaturgebiet 496° bis 571°, 614° bis 771° und das Druckgebiet $4{\cdot}57 \cdot 10^{-4}$ bis 3·8 mm. Eine vollständige Darstellung dieses grossen Gebietes durch eine innerhalb der Messfehler zu allen Messpunkten passende Formel gelingt mit keinem der beiden C_k-Werte. Am besten genügen die Gleichungen[1])

$$\log(p \cdot T^{1\cdot52}) = -\frac{26638}{4{\cdot}573} \cdot \frac{1}{T} + 12{\cdot}515$$

oder

$$\log(p \cdot T^{1\cdot178}) = -\frac{26249}{4{\cdot}573} \cdot \frac{1}{T} + 11{\cdot}413 \quad \Big|_{496}^{771}$$

Die Abweichungen der ersteren von den gemessenen Druckwerten sind bei 520° etwa + 6%, bei den höheren Temperaturen etwa —3%. Die zweite Gleichung stimmt etwas besser; die ihr entsprechende Gerade ist in Fig. 1 eingetragen. Wie aus der Figur und besser noch aus der Zeichnung in sehr grossem Massstabe hervorgeht, sind die Abweichungen zwischen den berechneten und den beobachteten Punkten bei den Messungen von Rodebush und de Vries (bei tiefen Temperaturen), denen von Edmondson und Egerton und denen von Thiele gering, übertreffen aber doch an einigen Punkten die Messfehler merklich. Ferner ist der für den Siedepunkt des Na (883° = 1156° abs.) extrapolierte Druck nach den zwei letzten Gleichungen 661 bzw. 691 mm statt 760 mm. Diese Diskrepanzen, besonders die letzte, zeigen die Unzulänglichkeit der Formeln. Wir glauben, dass die Ursache erstens in der bisher unberücksichtigten Temperaturabhängigkeit von C_k und zweitens vor allem darin liegt, dass ein Teil der Atome zu Molekülen assoziiert ist. Auf letzteren Punkt gehen wir im folgenden Abschnitt 5 ausführlich ein. Der erstere Umstand erfordert neue sorgfältige Messungen von C_k. Bei einer linearen Temperaturfunktion der Art

$$(C_k)_T = (C_k)_{T=T_s} + \beta \cdot (T - T_s)$$

wenn T_s der Schmelzpunkt ist, erhält man die Nernstsche Dampfdruckformel

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: W. H. Rodebush stellt in der S. 166 Anm. 2 zitierten Arbeit seine Messungen bei tiefen Temperaturen und die von Edmondson-Egerton durch die mit der zweiten der obigen Gleichungen nahe identische Gleichung $\log(p \cdot T^{1\cdot25}) = -\frac{26200}{4{\cdot}573}\frac{1}{T} + 11{\cdot}580$ dar.

$$\log p = -\frac{l'_0}{4{\cdot}573} \cdot \frac{1}{T} + \frac{C_p - C'_k}{1{\cdot}985} \cdot \log T - \frac{\beta}{2} \cdot \frac{T}{4{\cdot}573} + C,$$

wobei

$$C'_k = (C_k)_{T=T_s} - \beta \cdot T_s$$

ist. Eine rein empirische Berechnung von β neben der von l'_0 und C aus den Dampfdruckmessungen erscheint uns nicht ausreichend.

e) Schliesslich ist noch eine Bemerkung wegen der „optischen Dampfdruckmessungen“ erforderlich. Die von L.-M. bestimmten $\mathfrak{p}$-Werte, die sich durch die Gleichungen

$$\log(\mathfrak{p} \cdot T^{1{\cdot}52}) = -\frac{26432}{4{\cdot}573} \cdot \frac{1}{T} + 12{\cdot}434 \quad \Big|_{695}$$

oder

$$\log(\mathfrak{p} \cdot T^{1{\cdot}178}) = -\frac{26005}{4.573} \cdot \frac{1}{T} + 11{\cdot}333 \quad \Big|_{509}$$

darstellen lassen, bzw. die Werte von $\log(\mathfrak{p} \cdot T^{1{\cdot}178})$, sind ebenfalls in Fig. 1 als Funktion von $\frac{1}{T}$ eingetragen. Wie die in grossem Massstabe gezeichnete Figur zeigt und wie der Vergleich der eben hingeschriebenen Formeln für $\mathfrak{p}$ mit den letzten Gleichungen für p (S. 172) lehrt, liegen die optisch gemessenen Punkte innerhalb der Messfehler von einigen Prozent auf bzw. dicht an der aus den direkten Dampfdruckmessungen berechneten und in die Figur eingezeichneten Geraden. Würde der *Na*-Dampf nur aus einatomigen Molekülen bestehen, so wäre daraus zu schliessen, dass $\mathfrak{p}$ nicht nur proportional, sondern praktisch gleich p, also die Oszillatorenstärke für beide *D*-Linien zusammen $f = \frac{\mathfrak{N}}{N} = \frac{\mathfrak{p}}{p}$ nahe 1·0 wäre. Dies stimmt zwar mit quantenmechanischen Berechnungen von SUGIURA[1]) und PROKOFJEW[2]) überein, nach denen sich $f_{D_1+D_2} = 0{\cdot}98$ ergibt. Aber wegen des Einflusses der zweiatomigen Moleküle werden natürlich die Partialdrucke der Atome kleiner als die bisher benutzten Dampfdrucke p, und damit wird f grösser als 1. Auf die genauere Berechnung und auf die Frage der Zuverlässigkeit der Messungen und der Sicherheit der theoretischen Berechnung von f gehen wir am Schluss des folgenden Abschnittes näher ein, nachdem wir den Anteil der Moleküle und die Partialdrucke der Atome berechnet haben.

---

[1]) Y. SUGIURA, Phil. Mag. 4, 495. 1927. [2]) W. PROKOFJEW, Z. Physik 58, 255. 1929.

5. Berechnung der Assoziation zu *Na*-Molekülen, der Partialdrucke der Atome und Moleküle und der Oszillatorenstärke der *D*-Linien.

Das Vorhandensein mehratomiger *Na*-Moleküle bei mässigen Temperaturen ist durch das Auftreten von Bandenspektren im reinsten *Na*-Dampf einwandfrei nachgewiesen, allerdings ist der Prozentsatz der *Na*-Moleküle bisher nicht bekannt. Meistens werden die Messungen von $\frac{c_p}{c_v}$ in *Na*- und *K*-Dampf hoher Temperatur[1]) als Beweis für die Einatomigkeit dieser Dämpfe angeführt, doch scheinen uns diese Versuche nicht genau genug, um zu entscheiden, ob nicht bei der Versuchstemperatur 10 bis 20% zweiatomige Moleküle im Dampf vorhanden waren. Andererseits sind die Untersuchungen Polanyis und seiner Mitarbeiter[2]) über den Mechanismus der Reaktion und der Luminescenz in hochverdünnten Flammen der Alkalidämpfe mit Halogenen kaum anders als durch die Anwesenheit und die Wirkung von Na_2- bzw. K_2-Molekülen zu deuten, ja ihre Messungen der Luminescenzabnahme der *Na—Cl*- und *Na—Br*-Flammen durch Überhitzung bei 300° bis 400° C, die durch Dissoziation der Na_2-Moleküle in Atome gedeutet wird, erlaubt, die Dissoziationswärme D von Na_2 zu berechnen. Unabhängig hiervon hat F. W. Loomis[3]) aus der formelmässigen Darstellung des Woodschen Magnetorotationsspektrums der grünen Na_2-Banden durch Extrapolation auf die Bandenkonvergenzstelle den Wert von D_{Na_2} berechnet; ferner haben Wood und Loomis[4]) aus der Struktur dieser Banden das Trägkeitsmoment der Moleküle im Grundzustand J und die Wellenzahl der Grundschwingung der Kerne ω_0 bestimmt. So sind alle erforderlichen Grössen bekannt, um den Prozentsatz der Na_2-Moleküle bei verschiedenen Temperaturen wenigstens annähernd berechnen zu können; ausserdem erlaubt der Vergleich der besprochenen „optischen Dampfdruckmessungen“ von L.-M. wegen der notwendigen Proportionalität von $\mathfrak{p}$ und p eine obere Grenze für diesen Prozentsatz anzugeben. Wir benutzen zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante und des Dissoziationsgrades

1) W. Wenz, Ann. Physik **33**, 951. 1910. M. Robitzsch, Ann. Physik **33**, 969. 1910. 2) H. Beutler und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 3. 1929. M. Polanyi und G. Schay, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 30. 1929. H. Ootuka und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (im Druck). 3) F. W. Loomis, Physic. Rev. **31**, 323. 1928. Siehe auch W. R. Frederiksen und W. W. Watson, Physic. Rev. **30**, 429. 1927. D. S. Villars, Pr. Nat. Acad. Washington **14**, 508. 1928. 4) R. W. Wood und F. W. Loomis, Physic. Rev. **23**, 223. 1928.

die von GIBSON und HEITLER aus der neuen Quantenstatistik abgeleitete Formel[1])

$$\log K_p = \log \frac{(p_{Na}^2)}{p_{Na_2}} = -\frac{D}{4\cdot573}\frac{1}{T} + \frac{3}{2}\log\left(\frac{\pi m k T}{h^2}\right) - \log\frac{8\pi^2 J}{h^2}$$
$$+ \log\left(1 - e^{-\frac{hc}{k}\cdot\frac{\omega_0}{T}}\right) + \log 2 + 2\cdot\log g_E, \qquad (3)$$

in der g_E das Quantengewicht des Normalzustands der Atome bedeutet, während man das Moment der Kerne nicht zu kennen braucht, da sich dieses bei obiger Berechnung von K_p heraushebt. Für J setzen wir nach WOOD und LOOMIS $1\cdot80\cdot10^{-38}\,\mathrm{g}\cdot\mathrm{cm}^2$, für ω_0 $158\cdot5\,\mathrm{cm}^{-1}$ und für D versuchsweise die drei Werte 20000, 19300 und 18000 cal. LOOMIS hat (loc. cit.) zwar den Wert $23000 \pm 10\%$ berechnet, nach BIRGE scheint jedoch eine etwas andere Extrapolation, die auf 19300 cal führt, richtiger[2]); POLANYI und SCHAY finden 18 ± 2 Cal, OOTUKA und POLANYI geben als wahrscheinlichsten Wert $18\cdot5 \pm 1$. Wir setzen ferner wegen der zwei Einstellungsmöglichkeiten des einen Leuchtelektrons $g_E = 2$ (vgl. S. 162); wir greifen damit allerdings dem Endziel unserer ganzen Überlegungen in gewisser Weise vor, da wir ja prüfen wollen, ob der Unterschied der aus den Messungen berechneten chemischen Konstante i gegen den SACKUR-TETRODEschen Wert mit log 2 übereinstimmt. Da es sich aber eben um eine Korrektionsrechnung handelt, ist unser Vorgehen zulässig. Mit derselben Begründung können wir auch zur Berechnung des Prozentgehaltes der Moleküle aus der Gleichgewichtskonstante in erster Annäherung die vorläufigen unkorrigierten Werte des *Na*-Dampfdruckes (vgl. Tabelle 3 S. 178) verwenden. Wir benutzen ferner die Zahlenwerte

$$m = \frac{23\cdot0}{6\cdot06}\cdot10^{-23}, \quad k = 1\cdot37\cdot10^{-16}, \quad h = 6\cdot55\cdot10^{-27}, \quad \frac{hc}{k} = 1\cdot43$$

und erhalten so aus Formel (3) für die verschiedenen Werte der Dissoziationswärme die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte der Quotienten

$$\varepsilon = \frac{p_{Na_2}}{p_{Na}} = \frac{p_M}{p_A} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} = \frac{p_M}{p_A + p_M}.$$

Korrigiert man mit den so berechneten Werten von ε in der in Abschnitt 3, S. 167 angegebenen Weise die in Tabelle 1 angegebenen

[1]) Siehe P. EHRENFEST und V. TRKAL, Pr. Acad. Amsterdam **23**, 162. 1920. Ann. Physik **65**, 609. 1921. G. E. GIBSON und W. HEITLER, Z. Physik **49**, 471. 1928.
[2]) Vgl. E. L. KINSEY, Pr. Nat. Acad. Washington **15**, 37. 1929.

Tabelle 2.

T	p in mm Hg	$D = 20000$		$D = 19300$		$D = 18000$	
		ε	γ	ε	γ	ε	γ
373	$1{\cdot}185 \cdot 10^{-7}$	0·0142	0·0140	0·00555	0·0054	0·001	0·001
649	0·182	—	—	0·0884	0·081	0·032	0·031
675	0·385	0·171	0·146	0·1013	0·092	0·038	0·037
724	1·314	0·198	0·165	0·127	0·113	0·051	0·049
771	3·845	0·234	0·188	0·148	0·129	0·0635	0·060

Drucke p der THIELEschen Messungen, so findet man den Partialdruck der Atome

$$p_A = \frac{p}{1 + 2\varepsilon}.$$

Mit den Werten von ε der Tabelle 2, die zu $D = 19300$ (oder gar zu $D = 20000$) gehören, ergeben sich so stark abgeänderte Drucke, dass die optisch gemessenen Drucke $\mathfrak{p}$ ihnen nicht mehr innerhalb der Messgenauigkeit proportional sind, ausserdem würde für die Oszillatorenstärke, z. B. bei $T = 694°$, der unwahrscheinlich grosse Wert $f = \frac{\mathfrak{p}}{p_A} = 1{\cdot}19$ folgen. Der nach LOOMIS' und POLANYIS Messungen kleinstmögliche Wert von D (18000 cal) ist mit den optischen Messungen gerade noch verträglich; deshalb scheint es uns, bevor nicht direkte Messungen des Prozentgehaltes der Moleküle vorliegen, das richtigste, mit den zu $D = 18000$ gehörigen ε-Werten die Partialdrucke der Atome und der Moleküle (p_A und p_M) und die zugehörige Dampfdruckformel zu berechnen. Ausser den von THIELE gemessenen Werten verwenden wir noch die von EDMONDSON und EGERTON, die uns als die genauesten bei tieferen Temperaturen erscheinen.

Hier ist die Korrektion wegen der Assoziation der Atome gering. Bei der Umrechnung von Druckmessungen nach der KNUDSEN-Methode ist zu berücksichtigen, dass der aus der Masse der übergegangenen Substanz berechnete Druck proportional $\frac{1}{\sqrt{\varrho}}$ ist, wo ϱ die Dampfdichte bei der Versuchstemperatur und bei dem Druck von 1 Bar ist, bezogen auf normale Dichte von O_2 bei N. T. P. unter der Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze und der Einatomigkeit der Dampfmoleküle. Enthält der Dampf mehratomige Moleküle, so ist seine Dichte grösser. Bedeutet wieder ebenso wie oben (S. 167) γ den Bruchteil zweiatomiger Moleküle, so ist die Gesamtdichte nicht ϱ, sondern $\varrho_g = \varrho \cdot (1 + \gamma)$, also der Gesamtdruck $p_g = \frac{p}{\sqrt{1+\gamma}}$ und $p_A = p \cdot \frac{1-\gamma}{\sqrt{1+\gamma}} = \frac{p}{\sqrt{(1+\varepsilon)(1+2\varepsilon)}} \sim \frac{p}{1 + {}^3/_2\,\varepsilon}$, falls $\varepsilon^2 \ll \varepsilon$ (ε ist das Verhältnis des Druckes der Moleküle zu dem der Atome).

In Tabelle 3 finden sich die mit den Werten der Tabelle 2 für $D = 18000$ aus den Messungen und bei den Temperaturen von Edmondson und Egerton und von Thiele berechneten Partialdrucke der Atome p_A und die der Moleküle p_M. Aus den zehn p_A-Werten sind sodann nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Konstanten l'_0 und C der Dampfdruckformel (2) berechnet, und zwar für die Exponenten 1·178 und 0·6794 von T — letztere, weil Edmondson und Egerton diesen Wert bevorzugen. So entstehen die zwei Gleichungen

$$\log(p_1 \cdot T^{1\cdot178}) = -\frac{26077}{4\cdot573} \cdot \frac{1}{T} + 11\cdot329 \qquad \text{(I)}$$

und

$$\log(p_2 \cdot T^{0\cdot6794}) = -\frac{25480}{4\cdot573} \cdot \frac{1}{T} + 9\cdot7248. \qquad \text{(II)}$$

Die aus diesen Gleichungen für die Versuchstemperaturen berechneten Werte von p_1 und p_2 sowie ihre prozentualen Abweichungen gegen die den Messungen (nach der Korrektion) entsprechenden p_A-Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Letztere sind bei den Temperaturen 544° und 614·5° entschieden grösser als die Versuchsfehler, so dass die Summen $\Sigma\delta^2$ grösser werden, als wenn man die Konstanten der Dampfdruckformel nur den Werten bei niedriger Temperatur nach Edmondson und Egerton oder nur den bei höherer Temperatur nach Thiele ohne oder auch mit Korrektion wegen der Moleküle anpasst; merkwürdigerweise liefern übrigens die beiden äusserlich sehr verschiedenen Formeln (I) und (II) in dem untersuchten Temperaturgebiet fast genau die gleichen Druckwerte[1]). Wenn man aber das grosse Temperatur- und Druckintervall und die gänzliche Unabhängigkeit der bei tiefen und bei hohen Temperaturen ausgeführten Messungen berücksichtigt, ist die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten befriedigend, jedenfalls besser, als wenn man die Korrektion wegen der Moleküle nicht anbringt und beide Messreihen durch eine einzige Formel darzustellen versucht. Ob die Übereinstimmung noch besser wird, wenn man die Temperaturabhängigkeit von C_k in Rechnung setzt, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

[1]) Formel (II) stimmt fast vollständig mit der von Edmondson-Egerton berechneten überein; das liegt daran, dass bei den niedrigen Temperaturen der Einfluss der Moleküle sehr gering ist, und dass die zur Berechnung bei hohen Temperaturen von E.-E. benutzten unkorrigierten Werte von Haber-Zisch nahe mit den aus Thieles Messungen berechneten Drucken übereinstimmen, wenn man an ihnen die Molekülkorrektionen anbringt.

Tabelle 3.

T	Beobachtet	Korrigiert[1]		Berechnet nach Gleichung (I)		Berechnet nach Gleichung (II)		Berechneter Partialdruck der Na_2-Moleküle p_M	
	p in mm Hg	mit ζ	Partialdruck p_A	p_1	δ_1[2]	p_2	δ_2[2]	direkt	nach Gl. (III)
495·8	$4{\cdot}525 \cdot 10^{-4}$	1·010	$4{\cdot}532 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}49 \cdot 10^{-4}$	− 0·9	$4{\cdot}522 \cdot 10^{-4}$	− 0·2	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}27 \cdot 10^{-6}$
514·2	$1{\cdot}140 \cdot 10^{-3}$	1·014	$1{\cdot}124 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}111 \cdot 10^{-3}$	− 1·1	$1{\cdot}113 \cdot 10^{-3}$	− 0·9	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}26 \cdot 10^{-5}$
544·3	$4{\cdot}163 \cdot 10^{-3}$	1·020	$4{\cdot}080 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}263 \cdot 10^{-3}$	+ 4·5	$4{\cdot}257 \cdot 10^{-3}$	+ 4·3	$6{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}31 \cdot 10^{-5}$
570·6	$1{\cdot}231 \cdot 10^{-2}$	1·031	$1{\cdot}194 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}228 \cdot 10^{-2}$	+ 2·8	$1{\cdot}222 \cdot 10^{-2}$	+ 2·3	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
				$\Sigma \delta_1^2 = 30$		$\Sigma \delta_2^2 = 34$			
614·55	0·0644	1·051	0·0613	0·0581	− 5·2	0·0580	− 5·4	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}51 \cdot 10^{-3}$
649·05	0·1825	1·065	0·1714	0·1703	− 0·6	0·1695	− 1·1	$5{\cdot}46 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}50 \cdot 10^{-3}$
674·95	0·385	1·076	0·357	0·354	− 0·8	0·353	− 1·3	$1{\cdot}37 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}35 \cdot 10^{-2}$
701·05	0·748	1·090	0·687	0·697	+ 1·5	0·697	+ 1·5	$3{\cdot}16 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}09 \cdot 10^{-2}$
724·0	1·314	1·102	1·193	1·215	+ 1·8	1·219	+ 2·1	$6{\cdot}16 \cdot 10^{-2}$	$6{\cdot}17 \cdot 10^{-2}$
771·2	3·845	1·120	3·436	3·451	+ 0·4	3·453	+ 0·5	$2{\cdot}17 \cdot 10^{-1}$	$2{\cdot}19 \cdot 10^{-1}$
				$\Sigma \delta_1^2 = 34$		$\Sigma \delta_2^2 = 39$			
1156	760	—	—	614	—	665	—	—	145

$$\log (p_1 \cdot T^{1{\cdot}178}) = -\frac{26077}{4{\cdot}573} \cdot \frac{1}{T} + 11{\cdot}329. \qquad \text{(I)} \qquad \log (p_2 \cdot T^{0{\cdot}6794}) = -\frac{25480}{4{\cdot}573} \cdot \frac{1}{T} + 9{\cdot}7248. \qquad \text{(II)}$$

$$\log p_M = -\frac{6540}{T} + 7{\cdot}82. \qquad \text{(III)}$$

[1]) $p_A = \frac{p}{\zeta}$; ζ { bei Knudsens Methode (Edmondson-Egerton) $= 1 + {}^3/_2 \cdot \varepsilon$.
bei der Strömungsmethode (Thiele) $= 1 + 2\varepsilon$.

[2]) $\delta_1 = \frac{p_1 - p_A}{p} \cdot 100$, $\delta_2 = \frac{p_2 - p_A}{p} \cdot 100$.

Berechnet man noch aus den Partialdrucken der Moleküle deren Dampfdruckformel

$$\log p_M = -\frac{6540}{T} + 7{\cdot}82$$

und extrapoliert sie auf den Siedepunkt bei 760 mm: 883° $C = 1156°$ abs. [nach C. T. HEYCOCK und LAMPLOUGH[1])], so findet man

$$p_M = 145 \text{ mm}.$$

Gleichung (I) liefert

$$p_A = 614 \text{ mm},$$

Gleichung (II) liefert

$$p_A = 665 \text{ mm}.$$

So wird der Gesamtdruck im Falle (I) 759 mm, im Falle (II) 810 mm, statt 760 mm. In dieser Übereinstimmung[2]), die ohne Berücksichtigung der Molekülbildung mit keiner der Dampfdruckformeln des *Na* zu erreichen ist, sehen wir eine starke Stütze für unsere Ansicht, dass die Assoziation der Atome zu Molekülen nicht vernachlässigt werden darf, wie es bisher stets geschehen ist. Wir halten daher Formel (I) und (II) für die zur Berechnung der Partialdrucke der *Na*-Atome derzeit beste (vgl. auch folgenden Abschnitt 6). Andererseits erwächst nunmehr die Forderung, neue Messungen des Verhältnisses $\frac{C_p}{C_v}$ und der Dichte von gesättigtem *Na*-Dampf bei hohen Temperaturen auszuführen und unsere Ergebnisse auf diese Weise zu kontrollieren. Auch lässt sich der Prozentgehalt der Moleküle bei mittleren Temperaturen sicherlich mit den neuen STERNschen Methoden der Atomstrahlmessungen bestimmen, z. B. könnte man die wesentlich geringere Geschwindigkeit zweiatomiger Moleküle gegenüber den einatomigen gleicher Temperatur ausnutzen, wenn man die geistreiche Methode von STERN[3]) zur Aussonderung und quantitativen Messung von Molekülen verschiedener Geschwindigkeit verwertet.

Schliesslich ist durch Vergleich der optisch gemessenen $\mathfrak{p}$-Werte — bzw. der für $\mathfrak{p}$ gefundenen Formeln, siehe S. 173 — mit den Partialdrucken der *Na*-Atome p_A — bzw. mit den für sie gefundenen Formeln

[1]) C. T. HEYCOCK und LAMPLOUGH, Pr. chem. Soc. **28**, 3. 1912. [2]) Eine bessere Übereinstimmung als 1 bis 2% ist natürlich als zufällig anzusehen, zumal gegen die Zuverlässigkeit der Siedepunktsbestimmung von HEYCOCK und LAMPLOUGH (loc. cit.) z. B. von H. ROWE (Phil. Mag. **3**, 534. 1927) Bedenken geltend gemacht worden sind, so dass eine Wiederholung mit sorgfältig gereinigtem *Na* und unter Ausschluss reagierender Gase wünschenswert ist. [3]) O. STERN, Z. Physik **39**, 751. 1926. B. LAMMERT, Z. Physik **56**, 244. 1929.

(I) und (II), S. 177 — die Oszillatorenstärke (beider D-Linien zusammen) $f = \frac{\mathfrak{p}}{p} = \frac{\mathfrak{N}}{N}$ zu berechnen; die Proportionalität von $\mathfrak{p}$ mit dem Dampfdruck p ist ja durch Berücksichtigung der Molekülbildung wegen des möglichst klein gewählten Wertes von D nicht verloren gegangen (vgl. auch unten S. 183). So ergibt sich $f = 1{\cdot}07 \pm 0{\cdot}07$; die hierbei verwendeten Werte von $\mathfrak{N}$ werden auch durch neuere Messungen von R. Minkowski[1]) und von J. Weiler[2]) bestätigt[3]). Dieser Wert von f ist etwas grösser als der quantenmechanisch berechnete Wert (0·98, siehe S. 173). An den Messungen selbst kann dies nicht liegen, da drei Versuchsreihen mit drei verschiedenen Apparaturen (in Breslau, Hamburg und Tübingen) das gleiche Ergebnis hatten, möglicherweise aber ist die Auswertung noch verbesserungsbedürftig, da das für die magnetorotatorischen Messungen verwendete Magnetfeld sekundäre Störungen hervorrufen kann. Vielleicht bringt eine Neubestimmung des f-Wertes der D-Linien durch direkte Dispersionsmessungen an gesättigtem Dampf, die, wie wir hören, im optischen Institut in Leningrad beabsichtigt sind, Aufklärung. Allerdings beruht der oben aus den Messungen von $\mathfrak{N}$ berechnete relativ grosse f-Wert 1·07 auf der Richtigkeit des berechneten Molekülprozentgehalts und der dabei benutzten Dissoziationswärme $D_{Na} = 18$ Cal. Ist diese und der wahre Prozentgehalt der Moleküle kleiner, so wird auch f kleiner, nähert sich dem heute vorliegenden theoretischen Wert und würde ihn praktisch erreichen, wenn bei den von L.-M. und von ihren Nachfolgern benutzten Temperaturen der Prozentgehalt der Moleküle zu vernachlässigen ist (vgl. S. 173). Andererseits ist die quantenmechanische Berechnung insofern noch provisorisch,

---

[1]) R. Minkowski, Z. Physik **36**, 839. 1926. [2]) J. Weiler, Ann. Physik **3**, 361. 1929 (Diss., Tübingen). Die hier angegebene Formel

$$\log(\mathfrak{p} \cdot T^{1{\cdot}178}) = -\frac{26000}{4{\cdot}573} \cdot \frac{1}{T} + 11{\cdot}288$$

ist durch einen Druckfehler etwas entstellt; wie uns Herr Schütz auf unsere Anfrage freundlicherweise mitteilte, muss im Zähler des ersten Gliedes auf der rechten Seite 25885 statt 26000 stehen. [3]) Nach einer ähnlichen, aber etwas vereinfachten optischen Methode hat M. Weingeroff (Z. Physik **45**, 416. 1927) den Gradienten der optischen Dampfdruckkurve bestimmt; der von ihm gefundene Wert $l'_0 = 24900$ (mit $C_k = 7{\cdot}30$, $b = \frac{C_p - C_k}{R} = -1{\cdot}178$) weicht zwar um 3 bis 4% von den anderen optisch gemessenen Werten von l'_0 und denen der Na-Dampfdruckformel ab, doch liegt diese Abweichung noch innerhalb der Messfehler der nicht sehr genauen Weingeroffschen Methode, wie Herr W. selbst uns schriftlich mitteilte.

als sie für das *Na*-Atom ein wasserstoffähnliches Modell verwendet, in dem das auf das Leuchtelektron wirkende Kraftfeld durch Benutzung der wahren *Na*-Terme approximiert ist; in diesem Modell ist z. B. der Übergang von dem 3_1-Zustand (dem Normalzustand) in den 2_2-Zustand „erlaubt", während er im wahren *Na*-Atom nicht vorkommen kann, da ja die 2_2-Bahnen von den inneren Elektronen vollständig besetzt sind. Man kann daher zweifelhaft sein, wie weit die aus jenem Modell berechneten Absolutwerte der Übergangswahrscheinlichkeiten, z. B. die der *D*-Linien, mit denen des wahren *Na*-Atoms übereinstimmen. Die berechneten Relativwerte der höheren Glieder der Hauptserie stimmen allerdings bis auf einige Prozent mit den Messungen von Filippow und Prokofjew [1]) überein.

6. Berechnung der Verdampfungswärme und der chemischen Konstante.

Wir berechnen nunmehr die chemische Konstante nach der bekannten Gleichung für einatomige Stoffe:

$$\log p_{\mathrm{Atm}} = -\frac{l_0}{4{\cdot}573}\cdot\frac{1}{T_s} + \frac{C_p}{R}\cdot\log T_s - \frac{1}{4{\cdot}573}\cdot\int_0^{T_s}\frac{dT}{T^2}\int_0^{T} C_p\cdot dT + i$$

und wenden sie gerade wie Simon und Zeidler (loc. cit.) auf den Schmelzpunkt des *Na* $T_s = 371$ an.

Dabei entnehmen wir den Dampfdruck bei dieser Temperatur unserer Formel (2):

$$\log p_{\mathrm{Atm}} = -\frac{l'_0}{4{\cdot}573}\cdot\frac{1}{T_s} - \frac{C_k - C_p}{R}\cdot\log T_s + C - \log 760.$$

Die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt ergibt sich aus der Gleichung

$$l_0 = l'_0 + (C_p - C_k)\,T_s + Q_s - C_p\cdot T_s + \int_0^{T_s} C_p\cdot dT,$$

wobei $C_p = \frac{5}{2}\cdot R = 4{\cdot}963$, die Schmelzwärme [2]) $Q_s = 600$ und

$$\int_0^{T_s} C_p\cdot dT = U_0 - U = 2065$$

nach Simon und Zeidler [3]) gesetzt werde. So wird

$$l_0 = l'_0 - C_k\cdot 371 + 2665.$$

Die den verschiedenen Dampfdruckformeln entsprechenden Werte von l_0 sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Betrachten wir zunächst

---

[1]) A. Filippow und W. Prokofjew, Z. Physik **56**, 458. 1929. [2]) I. Iithaka, Sci. Rep. Tohoku **8**, 99. 1919. [3]) F. Simon und W. Zeidler, Z. physikal. Ch. **123**, 383. 1926.

Tabelle 4. Verdampfungswärme des *Na* beim absoluten Nullpunkt.

$$l_0 = l_0' - C_k \cdot T_s + Q_s + \int_0^{T_s} C_p \cdot dT = l_0' - C_k \cdot 371 + 600 + 2065.$$

Nach Messungen von	α) $C_k = 7{\cdot}98$, $b = -\frac{Ck - Cp}{R} = -1{\cdot}52$, $l_0 = l_0' - 295$			β) $C_k = 7{\cdot}30$, $b = -\frac{Ck - Cp}{R} = -1{\cdot}178$, $l_0 = l_0' - 43$			γ) $C_k = 6{\cdot}30$, $b = -\frac{Ck - Cp}{R} = -0{\cdot}6794$, $l_0 = l_0' + 328$	
	l_0'	l_0	Mittelwert	l_0'	l_0	Mittelwert	l_0'	l_0
A. Ohne Berücksichtigung von Molekülbildung.								
HABER-ZISCH, 1921	26959	26664	—	26420	26377			
LADENBURG-MINKOWSKI, 1921	26432	26137	—	26005	25962			
RODEBUSH-DE VRIES (bei hohen Temperaturen)	26993	26698						
RODEBUSH-DE VRIES (bei tieferen Temperaturen)	26031	25736						
EDMONDSON-EGERTON, 1927	26246	25951	**26028**	25775	25732	**25928**		
THIELE, 1929	26400	26105		26167	26124			
HABER-ZISCH-EDMONDSON-EGERTON	—	—	—	—	—	—	25487	**25815**
					(EDMONDSON-EGERTON selbst berechnen:			25803)
B. Mit Berücksichtigung der Molekülbildung.								
EDMONDSON EGERTON	—	—	—	25718	25675			
THIELE	—	—	—	25772	25729			
EDMONDSON-EGERTON-THIELE	—	—	—	26077	**26034**	—	25480	25808

Endwert: **26000** ± 130.

die Werte unter A der Tabelle 4, die ohne Berücksichtigung der Molekülbildung berechnet sind. Die genauesten Werte sind nach unserer Meinung die von EDMONDSON und EGERTON und von THIELE. Sie liegen sehr dicht an 26 Cal (L.-M. hatten 1921 25·9 berechnet). Mit welchem Wert von C_k man rechnet, hat wenig Einfluss. Mit $C_k = 7{\cdot}98$ folgt 26028 ± 77, mit $C_k = 7{\cdot}30$ 25828 ± 196, mit $C_k = 6{\cdot}30$ 25815. Der optisch gemessene Wert von L.-M. (vgl. die Formeln S. 173) stimmt mit den genannten Werten innerhalb weniger Promille überein (mit $C_k = 7{\cdot}98$ ergibt sich 26137, mit $C_k = 7{\cdot}30$ 25962). Aber auch bei Berücksichtigung der Moleküle (mit $D_{Na_2} = 18000$ berechnet) verändert sich l_0 nur wenig. Der zuverlässigste Wert scheint uns der aus den gesamten Messungen von EDMONDSON und EGERTON und von THIELE abgeleitete: $l_0 = 26034$ (mit $C_k = 7{\cdot}30$); auch mit diesem stimmt der optisch gemessene Wert vollständig überein. Andererseits zeigt der Unterschied des aus den Messungen von EDMONDSON und EGERTON oder von THIELE allein berechneten Wertes gegen 26034 von etwa 1 %, dass die Messgenauigkeit bzw. das untersuchte Temperaturintervall nicht gross genug sind, um eine grössere Genauigkeit als 1 % zu gewährleisten[1]). Wir möchten vorläufig $26{\cdot}0 \pm {}^1/_2$ % Cal als sichersten Wert bezeichnen, bis der Prozentgehalt der Moleküle und der Wert von C_k im Temperaturintervall der Dampfdruckmessungen direkt gemessen sein werden.

Für die chemische Konstante ergibt sich aus den obigen Gleichungen die Formel

$$i = C - \log 760 - \frac{C_k}{R}(\log T_s + \log e)$$

$$+ \frac{1}{4{\cdot}573} \cdot \frac{1}{T_s}\left(Q_s + \int_0^{T_s} C_p \cdot dT\right) + \frac{1}{4{\cdot}573} \cdot \int_0^{T_s} \frac{dT}{T^2} \int_0^{T} C_p \cdot dT$$

$$= C - 2{\cdot}8808 - 1{\cdot}5132 \cdot C_k + \frac{1}{4{\cdot}573 \cdot 371}(600 + 2065) + \frac{8{\cdot}26}{4{\cdot}573},$$

indem wir ausser den bereits benutzten Daten den Wert des Doppelintegrals $\left(\frac{A - A_0}{T_s} = \frac{3065}{371} = 8{\cdot}26\right)$ wieder der Arbeit von SIMON und ZEIDLER entnehmen. Diese Formel ist zum praktischen Rechnen

[1]) Aus der von RODEBUSH berechneten Dampfdruckformel (vgl. S. 166, Anm. 2 und S. 172, Anm. 1) folgt mit $C_k = 7{\cdot}44_4$ und $l'_0 = 26200$: $l_0 = 26103$, also in guter Übereinstimmung mit unseren Werten.

besonders bequem, weil von den Dampfdruckmessungen nur das konstante Glied C der Dampfdruckformel explicite eingeht; implicite ist natürlich auch der Wert der Verdampfungswärme und die ganze Dampfdruckkurve verwertet.

Tabelle 5. Die chemische Konstante des Na.

$$i = C - \log 760 - \frac{C_k}{R}(\log T_s + \log e) + \frac{1}{4{\cdot}573}\cdot\frac{1}{T_s}\left(Q_s + \int_0^{T_s} C_p\cdot dT\right) + \frac{1}{4{\cdot}573}\cdot\int_0^{T_s}\frac{dT}{T^2}\int_0^{T} C_p\cdot dT$$

$$= C - 2{\cdot}8808 - C_k\cdot 1{\cdot}5132 + \frac{1}{4{\cdot}573\cdot 371}\cdot(600 + 2065) + \frac{8{\cdot}261}{4{\cdot}573}$$

$$i_{\text{theor}} = -1{\cdot}588 + 1{\cdot}5\cdot\log 23{\cdot}0 + \log 2 = 0{\cdot}455 + 0{\cdot}303 = 0{\cdot}758.$$

Nach den Messungen von	C	i	Mittelwert	$i - i_{\text{theor}}$	Mittelwert
I. ohne Berücksichtigung von Molekülbildung.					
α) mit $C_k = 7{\cdot}98$. $i = C - 11{\cdot}579$.					
Haber-Zisch	12·571	0·992			
Rodebush-de Vries (hohe Temperaturen)	12·649	1·070			
Rodebush-de Vries (tiefe Temperaturen)	12·243	0·664			
Edmondson-Egerton	12·334	0·755	0·808	− 0·003	+ 0·050
Thiele	12·439	0·860		+ 0·102	
β) mit $C_k = 7{\cdot}30$. $i = C - 10{\cdot}550$.					
Haber-Zisch	11·435	0·885			
Edmondson-Egerton	11·205	0·655	0·750	− 0·103	− 0·008
Thiele	11·396	0·846		+ 0·088	
γ) mit $C_k = 6{\cdot}30$. $i = C - 9{\cdot}0545$.					
Haber-Zisch und Edmondson-Egerton[1]	9·7255	0·671	—	− 0·087	
II. mit Berücksichtigung der Molekülbildung.					
β) mit $C_k = 7{\cdot}30$. $i = C - 10{\cdot}550$.					
Edmondson-Egerton	11·177	0·627	—	− 0·131	
Thiele	11·235	0·685	—	− 0·073	
Edmondson-Egerton und Thiele	11·329	**0·779**	—	+ 0·021	
γ) mit $C_k = 6{\cdot}30$. $i = C - 9{\cdot}0545$.					
Edmondson-Egerton und Thiele	9·725	0·670	—	− 0·088	

[1]) Indem Edmondson-Egerton für das Doppelintegral 8·14 setzen, während wir den Wert 8·26 benutzen, berechnen sie selbst mit dem gleichen C-Wert $i = 0{\cdot}630$, so dass $i - i_{\text{theor}} = -0{\cdot}128$ wird.

Die aus den verschiedenen Dampfdruckformeln bzw. den verschiedenen C-Werten berechneten Werte der chemischen Konstante und die Abweichungen der uns am genauesten erscheinenden Werte vom theoretischen Wert

$$i_{\text{theor}} = -1{\cdot}588 + 1{\cdot}5 \cdot \log 23{\cdot}0 + \log 2 = 0{\cdot}455 + 0{\cdot}303 = 0{\cdot}758$$

finden sich in Tabelle 5. Die Fehlergrenzen, die durch die Dampfdruckmessungen entstehen, ersieht man wohl am besten aus dem Vergleich der Werte nach EDMONDSON und EGERTON und nach THIELE: darnach sind Abweichungen $\pm 0{\cdot}10$ vom Mittelwert möglich; der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes ist kleiner. Berücksichtigt man ausserdem den durch die Unsicherheit von C_k entstehenden Fehler ($\pm 0{\cdot}03$) und den des Doppelintegrals ($\pm 0{\cdot}02$), so hat man im ganzen mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{\cdot}1$ zu rechnen.

Als zuverlässigsten Wert sehen wir wieder den aus den kombinierten Messungen von EDMONDSON und EGERTON und von THIELE mit $C_k = 7{\cdot}30$ unter Berücksichtigung der Molekülbildung berechneten Wert $i = 0{\cdot}779 \pm 0{\cdot}1$ an, der sich vom theoretischen $i = 0{\cdot}758$ nur um $0{\cdot}02$ unterscheidet[1]). Mit $C_k = 6{\cdot}30$ folgt aus denselben Messungen $i = 0{\cdot}670$ und $i - i_{\text{theor}} = -0{\cdot}088$. Eine endgültige Aussage wird erst möglich sein, wenn die fehlenden direkten Messungen des Prozentgehaltes der Moleküle und des Wertes von C_k bei höheren Temperaturen vorliegen. Aber das grosse, bereits vorhandene Beobachtungsmaterial und dessen Diskussion für verschiedene möglichen Werte von C_k und ohne ebenso wie mit Berücksichtigung der Assoziation zu Molekülen lehrt nach Tabelle 5, dass die chemische Konstante i des Na jedenfalls grösser ist als der „klassische" Wert $i^* = -1{\cdot}587 + 1{\cdot}5 \log 23{\cdot}0 = +0{\cdot}455$ und dass der Unterschied $i - i^*$ „wahrscheinlich" zwischen $0{\cdot}2$ und $0{\cdot}4$ liegt. Zugleich ist also auch beim Na erwiesen, dass für das untersuchte Gleichgewicht der Kerndrall keine Rolle spielt (vgl. S. 162, Anm. 1).

7. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Beschreibung neuer Dampfdruckmessungen des Na nach einer verfeinerten Strömungsmethode mit vakuum-destilliertem Na zwischen 614° und 771° abs., Genauigkeit 1 bis 2%. Diese Messungen lassen sich gut darstellen durch die Formeln

[1]) Aus der von RODEBUSH berechneten Dampfdruckformel (siehe S. 166, Anm. 2 und S. 172, Anm. 1) folgt $i = 0{\cdot}818$ und $i - i^* = +0{\cdot}36$ (dabei ist $C_k = 7{\cdot}44_4$ gesetzt und Molekülbildung nicht berücksichtigt).

$$\log(p \cdot T^{1\cdot 52}) = -\frac{26400}{4\cdot 573}\frac{1}{T} + 12\cdot 439$$

bzw.

$$\log(p \cdot T^{1\cdot 178}) = -\frac{26167}{4\cdot 573}\frac{1}{T} + 11\cdot 396.$$

2. Berechnung der Konstante K_p des Gleichgewichts $2\,Na \rightleftarrows Na_2$ und der Partialdrucke der Na-Atome und der Na_2-Moleküle unter der Annahme einer Dissoziationswärme $D_{Na_2} = 18000$ cal.

3. Die Partialdrucke der Na-Atome zwischen 496° und 771° abs. (nach Messungen von Edmondson und Egerton bei tiefen und nach den neuen Messungen von Thiele bei höheren Temperaturen) werden bei Berücksichtigung des berechneten Anteils der Moleküle am besten dargestellt durch die Gleichung

$$\log p_{Na} = -\frac{26077}{4\cdot 573}\frac{1}{T} - 1\cdot 178 \log T + 11\cdot 329.$$

Bei dem „Siedepunkt" 1156° abs. ergibt sich so $p_{Na} = 614$ mm, $p_{Na_2} = 145$ mm, also wird $p_{Na} + p_{Na_2} = 759$ mm.

4. Aus den „optischen" Dampfdruckmessungen der Magnetorotation an den D-Linien von Ladenburg-Minkowski und ihrer Nachfolger (zwischen 509° und 695° abs.) folgt Proportionalität des fiktiven Dampfdrucks $\mathfrak{p}$ der Ersatzoszillatoren der D-Linien mit dem wahren Dampfdruck p. Für den Proportionalitätsfaktor, die „Oszillatorenstärke" der D-Linien, ergibt sich ohne Berücksichtigung des Molekülgehalts

$$f_{D_1 + D_2} = \frac{\mathfrak{p}}{p} = \frac{\mathfrak{N}}{N} = 1\cdot 00 \pm 0\cdot 05.$$

Berücksichtigt man den mit der Dissoziationswärme $D = 18000$ cal berechneten Anteil der Moleküle und benutzt zur Berechnung der Atomzahl N die unter 3. angegebene Dampfdruckformel, so folgt

$$f_{D_1 + D_2} = 1\cdot 07 \pm 0\cdot 05.$$

5. Die Verdampfungswärme der Na-Atome beim absoluten Nullpunkt wird

$$l_0 = 26\,000 \pm 130 \text{ cal},$$

die chemische Konstante des Na

$$i = 0\cdot 78 \pm 0\cdot 10$$

und der Unterschied gegen den theoretischen Wert nach Sackur-Tetrode-Stern $i^* = -1\cdot 588 + 1\cdot 5 \log M = +0\cdot 455$:

$$i - i^* = +0\cdot 32 \pm 0\cdot 10.$$

Dies ist in quantitativer Übereinstimmung mit SCHOTTKYS Theorie, nach der der Unterschied gleich dem log g sein soll, da das Quantengewicht der Na-Atome im Normalzustand $g = 2$ ist.

Sowohl der Wert der Verdampfungswärme wie der der chemischen Konstante ist praktisch unabhängig davon, ob man die spezifische Wärme des flüssigen Natriums $C_k = 7 \cdot 98$ oder $= 7 \cdot 30$ setzt und ob man den Gehalt der Moleküle vernachlässigt oder ihn mit der Dissoziationswärme $D_{Na_2} = 18000$ cal berechnet.

Dem Chemiesonderausschuss der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft gebührt unser aufrichtiger Dank für die Mittel zur Beschaffung eines Teils der benutzten Apparate.

Nebenvalenz und Kristallbau.

Von

Eduard Hertel.

(Mitbearbeitet von **Kurt Schneider.**)

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 30.)

Die Kristallstruktur von 4,6-Dinitro-1,3-xylol, *m*-Dinitrobenzol, *p*-Dinitrobenzol, *o*-Dinitrobenzol, 2,6-Dinitrophenol und 1,3,5-Trinitrobenzol wurde röntgenographisch untersucht und unter Hinzuziehung chemischer Gesichtspunkte diskutiert.

Die Aufgabe der Strukturerforschung, die gegenseitige Lage der Moleküle und Atome im Kristall zu ermitteln, findet im Sinne der strengen Strukturtheorie ihre ideale Lösung, wenn es gelingt, hypothesenfrei die Koordinaten der Schwerpunktslagen der Atome im Kristallgitter in bezug auf ein Achsensystem zu bestimmen. Auf dem Gebiet der organischen Verbindungen konnten bisher nur vereinzelt vollständige Strukturbestimmungen durchgeführt werden, während man in den weitaus meisten Fällen bestenfalls bis zur Bestimmung der Raumgruppe gelangte. Es erhebt sich die Frage, ob man auf die Ausbildung von Vorstellungen über den Kristallbau organischer Verbindungen ganz verzichten soll, wenn die experimentellen oder theoretischen Methoden zur idealen Lösung des Problems nicht ausreichen, oder ob es Wert — zumindest heuristischen Wert — hat, über die Ergebnisse kristallographisch-röntgenographischer Bestimmungen hinaus den Kristallbau komplizierterer Verbindungen zu diskutieren. Hierbei können unsere Kenntnisse von der Verkettung der Atome im Molekül, wie sie durch die chemische Strukturformel zum Ausdruck gebracht wird, und von der Raumbeanspruchung der Atome wichtige Dienste leisten. Erinnert sei an die Arbeiten von W. H. Bragg[1]) und seiner Schule, die in der Strukturermittlung von Naphthalin und seinen Abkömmlingen verschiedentlich zu Erfolgen führten. Wir möchten vorschlagen, auch die Nebenvalenzkräfte zu berück-

[1]) W. H. Bragg, Pr. phys. Soc. London **34**, 33. 1921.

sichtigen, die von bestimmten Atomen bzw. Atomgruppen in den Molekülen ausgehen und spezifische Wirkungen ausüben. In diesem Sinne könnte man als eine vorläufige Strukturbestimmung die Aufstellung eines Modells des Kristallbaues gelten lassen, das im Einklang mit allen kristallographischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften des betreffenden Stoffes steht. Soweit die Ableitung durch rein geometrische Auswertung der Röntgendiagramme und Berücksichtigung der systematischen Auslöschungen durchgeführt worden ist, kann sie durch Diskussion der Intensitätseffekte kontrolliert werden.

Wir wollen in einigen Arbeiten die Bestimmungen mitteilen, die wir an Stoffen vorgenommen haben, die sich durch ausgeprägte Betätigung von Restaffinitäten auszeichnen. Es ist bekannt, dass aromatische Kohlenwasserstoffe und Amine, Phenole und deren Äther usw. charakteristische Molekülverbindungen eingehen können mit aromatischen Polynitrokörpern, in denen mindestens zwei Nitrogruppen am gleichen Kern in meta- oder para-Stellung zueinander stehen. Auf Grund umfassenden experimentellen Materials sind A. Werner[1]) und P. Pfeiffer[2]) zu der Auffassung gelangt, dass das Zustandekommen solcher Molekülverbindungen auf die Absättigung von Restaffinitäten zurückzuführen ist, die von den Nitrogruppen der nitroiden Komponente einerseits und den ungesättigten Ringkohlenstoffatomen der anderen Komponente andererseits ausgehen. Die übliche bildliche Darstellung der Konstitution solcher Molekülverbindungen

$$Ar^1 (NO_2)_x \cdots\cdots Ar^2$$

symbolisiert nur, welche Gruppen für das Zusammentreten der Komponenten verantwortlich gemacht werden, ohne über die Art der Bindung etwas aussagen zu können. Um über die Wirkungsweise der Nebenvalenz der Nitrogruppen etwas zu erfahren, haben wir zunächst den Kristallbau einiger typischer Nitrokörper der aromatischen Reihe untersucht. Unser Ziel war, zu ermitteln, ob die Restvalenzkräfte, die zum Zustandekommen der Molekülverbindungen führen, auch beim Aufbau des Kristallgitters der Komponenten massgeblichen Einfluss haben. Sollte das der Fall sein, so könnte man die Erfahrungen, die man an den Komponenten sammelt, bei der Diskussion des strukturellen Aufbaues der kristallisierten Molekülverbindungen verwerten.

[1]) A. Werner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4324. 1909. [2]) P. Pfeiffer, Lieb. Ann. **412**, 253. 1917.

4, 6-Dinitro-1, 3-xylol.

Als Ergebnis der im experimentellen Teil (siehe unten) niedergelegten kristallographischen und röntgenographischen Vermessung des 4, 6-Dinitro-1, 3-xylols erhalten wir: Der Elementarkörper des monoklin kristallisierenden Stoffes hat die Abmessungen:

$$J_a = 11{\cdot}5\ \text{Å},\quad J_b = 5{\cdot}49\ \text{Å},\quad J_c = 7{\cdot}2\ \text{Å},\quad \beta = 98^\circ$$

und enthält zwei Formelgewichte $C_8H_8N_2O_4$. Die Translationsgruppe ist einfach primitiv. Die einzige systematische Auslöschung ist (0 k 0), wenn k ungerade ist. Wenn diese Auslöschung durch die Raumgruppe bedingt ist, kommen die Raumgruppen C_{2h}^2 oder C_2^2 in Frage. Wenn auch die Wachstumsform, die Form von Flüssigkeitseinschlüssen und Ätzfiguren für die Zugehörigkeit zur holoedrischen Klasse sprechen, wollen wir doch die Möglichkeit des Vorliegens von schwer erkennbarer Hemimorphie nicht ausschliessen. Beiden Raumgruppen gemeinsam sind Scharen von Helicodigyren parallel zur ausgezeichneten b-Achse. C_{2h}^2 hat ausserdem noch Scharen von Spiegelebenen parallel (0 1 0), die C_2^2 fehlen. Wenn die Strukturformel in der üblichen Schreibweise:

H

$H_3C \cdot$ (1, 2, 3) CH_3

O_2N (6, 5, 4) NO_2

H

sicherlich ein falsches Bild von der Eigensymmetrie der Molekel im kristallisierten Aggregatzustand gibt, so stellt sie doch die Art der Atomverkettung im Molekül zweifellos richtig dar. Auf Grund unserer Kenntnisse von der Raumbeanspruchung der Atome lassen sich die Abmessungen des Moleküls annähernd ermitteln. Unter Zugrundelegung der Daten, die von K. Lonsdale-Yardley[1]) an Hexamethylbenzol gewonnen wurden, berechnen wir in Richtung 1 bis 3 den Wert etwa 8 Å, in Richtung 2 bis 5 etwa 6 Å, während wir in Richtung 4 bis 6 auf etwa 9 Å schätzen. Es dürfte nicht anzunehmen sein, dass eine in der „Ringebene" des Moleküls gelegene Richtung in die Richtung der kurzen (noch dazu kantenzentrierten) b-Achse ($J_b = 5{\cdot}49$ Å) fällt. Legen wir den Schwerpunkt eines Moleküls I in den Koordinatenanfangspunkt und die Ringebene des Moleküls in die Ebene (0 1 0), so dass die Richtung 2 bis 5 (6 Å) mit der c-Achse ($J_c = 7{\cdot}2$ Å) zusammenfällt, so würden in dieser Richtung im Abstand I_c und in Richtung der a-Achse (im Winkel 98° dazu) im Abstand J_a die Schwer-

[1]) K. Lonsdale-Yardley, Z. Krist. **70**, 387. 1929.

punkte identischer Moleküle folgen. Durch Ausführung der von den Raumgruppen geforderten Schraubung wird das zweite Molekül II des Elementarkörpers in der Höhe $\frac{J_b}{2}$ oberhalb des ersten plaziert (Fig. 1). Das I identische Molekül folgt im Abstand $J_b = 5{\cdot}49$ Å. Bei dieser Anordnung liegen die Nitrogruppen des Moleküls I in Nachbarschaft der Ringkohlenstoffatome 1 und 3 des Moleküls II, und die Nitrogruppen des Moleküls II in Nachbarschaft der entsprechenden Kohlenstoffatome von I, so dass die Restaffinitäten entsprechend ihrem chemischen Charakter abgesättigt werden. In Richtung der *b*-Achse bildet sich durch die Schraubung ein Kettenbaustein, dessen Zustandekommen chemisch gedeutet werden kann. Durch Aneinanderlagerung der Kettenbausteine entsteht das ganze räumliche Gitter.

Fig. 1. Projektion des Modells von Dinitroxylol auf die Ebene (0 0 1).

m-Dinitrobenzol.

Ersetzt man im Molekül des geschilderten Dinitroxylols die Methylgruppen durch Wasserstoffatome, so gelangt man zum *m*-Dinitrobenzol. Dieses kristallisiert rhombisch-bipyramidal. Sein Elementarkörper hat in den Richtungen der drei kristallographischen Achsen die Identitätsperioden:

$$J_a = 13{\cdot}3 \text{ Å}, \quad J_b = 14{\cdot}2 \text{ Å}, \quad J_c = 3{\cdot}8 \text{ Å}.$$

Er enthält vier Formelgewichte $C_6H_4N_2O_4$. Die Translationsgruppe ist einfach primitiv, die Raumgruppe wahrscheinlich V_h^{16} (siehe experimentellen Teil).

Die Abmessung des Moleküls von der Strukturformel

H
O_2N (1, 2, 3) NO_2
H (6, 5, 4) H
H

in Richtung 2 bis 5 dürfte nicht sehr vom Wert 6 Å verschieden sein, in Richtung 1 bis 3 wird sie ungefähr 9 Å betragen. Die auf der Ringebene senkrechte Richtung im Molekül wird mindestens 3 Å, höchstens 4 Å beanspruchen. Die Moleküle liegen also sicher so, dass diese dritte Richtung in die Richtung der *c*-Achse ($J_c = 3{\cdot}8$ Å) fällt. Die Moleküle

müssen nun entsprechend den Symmetrieforderungen der Raumgruppe V_h^{16} in der Ebene (0 0 1) angeordnet werden. Die Raumgruppe lässt vier Bausteine von der Eigensymmetrie C_i oder C_s zu. Die Eigensymmetrie C_i kann das Molekül nicht haben, hingegen ist es möglich, dass durch die Richtung 2 bis 5 senkrecht auf der Ringebene eine Spiegelebene zu legen ist. Diese Spiegelebene im Molekül müsste parallel zu den Spiegelebenen (0 1 0) der Raumgruppe liegen. Damit ist die Orientierung des Moleküls gegenüber dem Achsenkreuz gegeben. Legen wir nun den Schwerpunkt eines orientierten Moleküls I in den Koordinatenanfangspunkt 0 0 0, so ergibt sich die Lage der drei anderen Moleküle im Elementarbereich durch Ausführung der Symmetrieoperationen der Raumgruppe zu II: $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, III: $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$, IV: $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$. Hierbei ist angenommen, dass die Kohlenstoffatome des Ringes nicht alle in einer Ebene liegen, so dass die Ringebene kein Symmetrieelement ist. (Unter Ringebene wollen wir eine Ebene verstehen, die durch das Molekül gelegt wird, so dass die Ringkohlenstoffatome mit kleinsten Abständen beiderseits gegen diese Ebene gelagert erscheinen.) In Richtung der *b*-Achse beträgt die Identitätsperiode 14·2 Å, die Ausdehnung des Moleküls etwa 9 Å. In dieser Richtung liegt mit paralleler Spiegel- und Ringebene, aber an (1 0 0) gespiegelt und um die Gleitungskomponente $\frac{b}{2} + \frac{c}{2}$ verschoben, ein zweites Molekül. Die Nitrogruppen dieses Moleküls II sind den unbelasteten Ringkohlenstoffatomen (4 bzw. 6) des Moleküls I und des in der *b*-Richtung identischen Moleküls I_b (Fig. 2), sowie den in der *c*-Richtung identischen Molekülen I_c und $I_{b,c}$ benachbart. Gleicherweise sind die Nitrogruppen des Moleküls I den Ringkohlenstoffatomen (4 bzw. 6) der angrenzenden Moleküle vom Typus II, die durch die Gleitspiegelung von I abgeleitet werden können, benachbart. In der Ebene (1 0 0) dehnt sich also ein Netz von Molekülen aus, die durch Absättigung von Nebenvalenzkräften zwischen Nitrogruppen und Ringkohlenstoffatomen aneinander gebunden sein können.

In Richtung der *a*-Achse schliesst sich an das geschilderte Netz ein gleichbelastetes an, das durch Gleitspiegelung [Spiegelung an (0 0 1) in $0\,0\,\frac{1}{4}$ bzw. $0\,0\,\frac{3}{4}$ mit Gleitungskomponente $\frac{a}{2}$] aus dem ersten abzuleiten ist (Fig. 2). Aus diesem geht durch die gleiche Symmetrieoperation in Richtung der *a*-Achse ein drittes Netz hervor, das mit dem ersten identisch ist (Fig. 3). (Es sei bemerkt, dass die Ebene,

Fig. 2. Projektion des Modells von *m*-Dinitrobenzol auf die Ebene (0 0 1). Die hellgezeichneten Moleküle liegen um $\frac{c}{2}$ oberhalb, bzw. unterhalb der Ebene, in der die dunkelgezeichneten sich befinden.

Fig. 3. Projektion des Modells von *m*-Dinitrobenzol auf die (0 1 0)-Ebene. Die hellgezeichneten Moleküle liegen um $\frac{a}{2}$ vor bzw. hinter der Ebene, in der die dunkelgezeichneten sich befinden.

die durch die Schwerpunkte der drei Atome der Nitrogruppen bestimmt ist, nicht parallel der Ringebene zu liegen braucht, sie kann z. B. auch senkrecht darauf stehen, was wir sogar für wahrscheinlich halten.)

Ein Vergleich der Struktur des *m*-Dinitrobenzols mit der des Dinitroxylols zeigt, dass im ersten Falle, in dem die unbelasteten Ringkohlenstoffatome den Nitrogruppen von allen Seiten zugänglich sind, ein Netzbaustein entsteht, während bei Belastung der Ringkohlenstoffatome mit Methylgruppen nur ein Kettenbaustein gebildet werden kann.

p-Dinitrobenzol.

Die Kristalle des *p*-Dinitrobenzols gehören der monoklin-prismatischen Klasse an. Die Abmessungen des Elementarkörpers sind

$$J_a = 11{\cdot}3\ \text{Å},\quad J_b = 5{\cdot}5\ \text{Å},\quad J_c = 5{\cdot}8\ \text{Å},\quad \beta = 92^\circ\ 18'.$$

Er enthält zwei Formelgewichte $C_6H_4N_2O_4$. Die WEISSENBERG-Diagramme zeigen folgende systematische Auslöschungen: $(h\ 0\ l)$ löscht aus, wenn $h + l$ ungerade ist, $(0\ k\ 0)$ löscht aus, wenn k ungerade ist. Es liegen also das einfache Translationsgitter und die Raumgruppe C_{2h}^5 vor. Die Gleitungskomponente der Gleitspiegelungen an Ebenen parallel $(0\ k\ 0)$ ist $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$.

Um das Modell des Kristallgitters aufzubauen, legen wir wieder den Schwerpunkt eines Moleküls I in den Koordinatenanfangspunkt 0 0 0 des monoklinen Koordinatensystems, und zwar mit der Ringebene parallel der Symmetrieebene (0 1 0) und mit der Richtung 1 bis 4 in Richtung der *a*-Achse, in der die längste Identitätsperiode $J_a = 11{\cdot}3$ Å ermittelt wurde. Die Länge dieser Identitätsperiode stimmt gut mit der zu erwartenden Längsausdehnung des Moleküls überein:

NO_2
H (6) (1) (2) H
H (5) (4) (3) H
NO_2

Parallel zu I folgen in den Abständen der Identitätsperioden die I identischen Moleküle. Durch Anwendung der Gleitspiegelung an (0 1 0) mit der Gleitkomponente $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ unter Berücksichtigung der Kantenzentrierung der *b*-Achse ergibt sich die Lage des Moleküls II zu $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (Fig. 4 und 5). Molekül II ist das Spiegelbild von I, gespiegelt

an (0 1 0). Die Raumgruppe C_{2h}^5 fordert bei zwei Molekülen im Elementarkörper die Eigensymmetrie C_i für das Molekül. Dies dürfte auch tatsächlich die Eigensymmetrie des *p*-Dinitrobenzolmoleküls sein, woraus folgt, dass die sechs Ringkohlenstoffatome und die Nitro-

Fig. 4. Projektion des Modells von *p*-Dinitrobenzol auf die Ebene (0 1 0).

Fig. 5. Projektion des Modells des *p*-Dinitrobenzols auf die Ebene (0 0 1).

gruppen nicht in einer Ebene liegen, da durch Spiegelung an der (0 1 0)-Ebene das Molekül nicht in sich selbst übergeht; sonst wäre das Gitter bei unserer Indizierung raumzentriert.

o-Dinitrobenzol.

Die Kristalle des *o*-Dinitrobenzols gehören ebenfalls der monoklin-prismatischen Klasse an. Die Abmessungen des Elementarkörpers sind

$$J_a = 7\cdot95\ \text{Å},\quad J_b = 13\cdot0\ \text{Å},\quad J_c = 7\cdot45\ \text{Å},\quad \beta = 112°\ 7'.$$

Er enthält vier Formelgewichte $C_6H_4N_2O_4$. Translationsgruppe Γ_m, Raumgruppe C_{2h}^5. Es hat den Anschein, als ob das Aufbauprinzip des kristallisierten *o*-Dinitrobenzols von dem der vorstehend geschil-

derten Stoffe wesentlich abweicht. Dies kann in Beziehung dazu stehen, dass das *o*-Dinitrobenzol nicht befähigt ist, Molekülverbindungen mit aromatischen Körpern zu bilden. Ein Modell des Kristallgitterbaues des *o*-Dinitrobenzols können wir nicht angeben, da die Elementarkörperabmessungen zuwenig charakteristisch sind, und die Zahl der Formelgewichte verhältnismässig gross ist. Die Eigensymmetrie des Moleküls ist C_1.

Vergleich der Strukturen.

Vergleicht man den im vorstehenden modellmässig geschilderten strukturellen Aufbau von *m*-Dinitrobenzol, *p*-Dinitrobenzol und 4, 6-Dinitro-1, 3-xylol miteinander, so sieht man, dass in allen Fällen die Nitrogruppen sich in räumlicher Nachbarschaft von solchen Ringkohlenstoffatomen angrenzender Moleküle befinden, die keine Nitrogruppen tragen. Beim *m*-Dinitrobenzol liegen die Nitrogruppen des Moleküls in der Flächenmitte der *b*, *c*-Ebene nahe an den Ringkohlenstoffatomen der Moleküle, die die Ecken besetzen. Beim Dinitroxylol ist diese Lagerung nicht möglich, weil die Ringkohlenstoffatome 1 und 3 mit Methylgruppen besetzt sind. Damit trotzdem eine möglichst grosse Annäherung der Nitrogruppen zu den Ringkohlenstoffatomen benachbarter Moleküle erzielt wird, findet eine Anordnung auf einer Schraubenachse statt. Bei der pseudoraumzentrierten Struktur des *p*-Dinitrobenzols sind die Nitrogruppen des „zentrierenden“ Moleküls umgeben von den Ringkohlenstoffatomen von je vier eckständigen Molekülen und umgekehrt. Auf Grund dieser Befunde kommen wir zu der Annahme, dass die von den Nitrogruppen einerseits und den unbelasteten Ringkohlenstoffatomen andererseits ausgehenden Nebenvalenzkräfte sich bei der Kristallisation absättigen und dadurch die Struktur des Kristallgitters mitbestimmen, sei es, indem sie Kettenbausteine zu bilden veranlassen (Dinitroxylol), sei es, dass sie zur Bildung von Netzbausteinen (*m*-Dinitrobenzol) oder von Gitterbausteinen (*p*-Dinitrobenzol) führen.

Über die Eigensymmetrie der Moleküle in Kristallen von Polynitrobenzolderivaten.

Von verschiedenen Forschern konnte festgestellt werden, dass die Eigensymmetrie der Moleküle aromatischer Verbindungen im kristallisierten Aggregatzustand geringer ist, als sich auf Grund der chemischen

Strukturformel erwarten liesse. Falls den Molekülen der Verbindungen im gasförmigen Aggregatzustand eine der Formel entsprechende Eigensymmetrie zukommt, müssen sie beim Übergang in das Kristallgitter eine „Verdrückung“ erleiden. Auch bei den von uns untersuchten Polynitrokörpern ist die Eigensymmetrie der Moleküle durchweg sehr gering. Während die Raumgruppe des *p*-Dinitrobenzols ein Symmetriezentrum für das Molekül fordert und die Raumgruppe des *m*-Dinitrobenzols eine Spiegelebene senkrecht zur Ringebene verlangt, hat das Molekül des Dinitroxylols entweder keine Eigensymmetrie oder seine Ringebene ist eine Spiegelebene, was wir aber nicht für wahrscheinlich halten. 2,6-Dinitrophenol kristallisiert rhombisch bipyramidal, Translationsgruppe Γ_0. Der Elementarkörper mit den Kanten $J_a = 12{\cdot}1$ Å, $J_b = 12{\cdot}7$ Å, $J_c = 9{\cdot}5$ Å enthält acht Formelgewichte $C_6H_4N_2O_5$. Die wahrscheinliche Raumgruppe V_h^{11} verlangt acht Bausteine der Eigensymmetrie C_1. Wir vermuten, dass die Hydroxylgruppe nicht symmetrisch zu den beiden benachbarten Nitrogruppen liegt, sondern sich einer von beiden zuneigt, wodurch eine Art Ringschluss zustande kommen kann. M. A. Bredig und H. Möller[1]) fanden für die Pikrinsäure die Raumgruppe C_{2v}^5, die vier Bausteine von der Eigensymmetrie C_1 verlangt. Da der Elementarkörper acht Formelgewichte $C_6H_3N_3O_7$ enthält, müssen immer je zwei Moleküle einen unsymmetrischen Baustein bilden. Das von uns untersuchte *o*-Dinitrobenzol gehört der Raumgruppe C_{2h}^5 an, der Elementarkörper enthält vier Formelgewichte $C_6H_4N_2O_4$, von denen sich je zwei zu einem Baustein mit der Symmetrie C_1 zusammenlagern. Herrn Georg Römer, der seine Untersuchungen in anderem Zusammenhang mitteilen wird, verdanken wir die röntgenographische Strukturanalyse des kristallisierten 1,3,5-Trinitrobenzols. Die Abmessungen des rhombischen Elementarkörpers sind $J_a = 12{\cdot}5$ Å, $J_b = 27{\cdot}0$ Å, $J_c = 9{\cdot}45$ Å. Er enthält 16 Formelgewichte $C_6H_3N_3O_6$. Wenn die Bestimmung der Kristallklasse durch Peruzzi[2]) richtig ist, so dass Holoedrie vorliegt, gehört der Körper der Raumgruppe V_h^{11} an. Diese verlangt acht Bausteine der Symmetrie C_1, so dass also auch hier zwei Moleküle einen unsymmetrischen Baustein bilden.

---

[1]) M. A. Bredig und H. Möller, Z. Krist. **71**, 331. 1929. [2]) Peruzzi und Wagner in P. Groth, Chemische Krystallographie, Bd. IV, S. 16.

Bemerkung zu einer Arbeit von W. H. Bragg[1]) über die Kristallstruktur der drei Dinitrobenzole.

Sir W. H. Bragg glaubte, bei Isomeren, wie *o*-, *m*- und *p*-Dinitrobenzol (Dioxybenzolen und anderen) aus den Abmessungen des Elementarkörpers eines Isomeren und den Achsenverhältnissen und Kristallwinkeln der anderen deren Elementarkörperabmessungen berechnen zu können. So gibt er für die Dinitrobenzole folgende Tabelle an:

	1, 2	1, 3	1, 4
J_a	7·95 Å	10·52 Å	14·5 Å
J_b	13·0 „	11·15 „	6·93 „
J_c	7·45 „	6·07 „	7·23 „
β	112° 7′	90°	92° 18′

Hiervon sind nur die Daten für die ortho-Verbindung experimentell ermittelt worden. Die experimentelle Bestimmung der Elementarkörpermessungen für alle drei Stoffe durch uns ergab:

	1, 2	1, 3	1, 4
J_a	7·95 Å	13·3 Å	11·3 Å
J_b	13·0 „	14·2 „	5·55 „
J_c	7·45 „	3·82 „	5·8 „
β	112°	90°	92°
Z	4	4	2

In der ersten Kolonne finden wir die gleichen Werte wie Bragg. Die beiden anderen Kolonnen zeigen völlige Verschiedenheit unserer Messungen und Braggs Berechnungen. Ein Vergleich der Elementarkörperabmessungen der drei Isomeren hat unseres Erachtens wenig Sinn, da die drei Stoffe in völlig verschiedenen Gittertypen kristallisieren. Beziehungen im Kristallbau der Stoffe lassen sich erst gewinnen, nachdem auf dem Wege über die Raumgruppenbestimmung Angaben bezüglich der gegenseitigen Lagerung der Moleküle gemacht worden sind.

Experimenteller Teil.

Die Kristallbaubestimmung der untersuchten Stoffe wurde mit Hilfe eines Röntgengoniometers nach Weissenberg-Böhm durchgeführt. Zur Verwendung gelangte Kupfer-K-Strahlung. Die Indizierung der Weissenberg-Diagramme erfolgte mit Hilfe der quadra-

[1]) W. H. Bragg, J. chem. Soc. London **121**, 2772. 1922.

tischen Formen und machte keine Schwierigkeiten. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten $\sin_{hkl}$-Werten war durchweg befriedigend. Um Raum zu sparen, glauben wir auf eine Wiedergabe der Tabellen zur Indizierung der WEISSENBERG-Diagramme verzichten zu dürfen, und begnügen uns mit der Registrierung der mit Sicherheit nachgewiesenen sowie der systematisch ausgelöschten Interferenzen. Von allen Stoffen wurden Drehaufnahmen um die kristallographischen Achsen als Drehachsen angefertigt, um nach der POLANYIschen Schichtlinienbeziehung die Elementarkörperkanten zu ermitteln. WEISSENBERG-Diagramme wurden von den Äquatoren der Hauptrichtungen aufgenommen. Aufnahmen von Schichtlinien höherer Ordnungen wurden nur dann angefertigt, wenn sie zur Bestimmung der Translationsgruppe oder der Raumgruppe notwendig zu sein schienen.

Der Radius unserer Kamera wurde mit Hilfe von DEBYE-Aufnahmen an Natriumchloridstäbchen ermittelt. Er betrug 35 mm.

Dinitroxylol.

4, 6-Dinitro-1, 3-xylol vom Schmp. 93·5° liefert beim langsamen Abdunsten einer kaltgesättigten Lösung in Brombenzol schwach gelbliche, klare, durchsichtige Kristalle. Man kann gut ausgebildete Einkristalle ohne Wachstumsstörungen erhalten, wenn man sie nicht grösser als 1 bis 2 mm³ werden lässt. Sie sind ausgezeichnet durch gut reflektierende ebene Begrenzungsflächen und scharfe Kanten. Alle untersuchten Kristalle zeigen deutlich zwei Wachstumszonen, deren Achsen senkrecht aufeinander stehen. Eine der Achsen dieser Zonen ist eine zweizählige Deckachse, die auf ihr senkrecht stehende Ebene eine Symmetrieebene. Der Kristall hat monokline Symmetrie. Die zweizählige Deckachse wird als *b*-Achse, die zweite makroskopisch wahrnehmbare Zonenachse als *c*-Achse bezeichnet, als dritte Achse wird die auf der *b*-Achse senkrechte Gerade gewählt, die der Fläche der *b*-Zone parallel läuft, deren Winkel gegen die *c*-Achse am wenigsten von 90° abweicht.

Gemessen wurden die Winkel der Flächennormalen mit einer Genauigkeit von etwa ± 5′:

in der *b*-Zone:		in der *c*-Zone:	
(1 0 0) : (1 0 1)	60° 55′	(1 0 0) : (1 1 0)	62° 59′
(1 0 1) : (0 0 1)	36° 55′	(1 1 0) : (1 1 0)	54° 2′
(0 0 1) : (1 0 1)	32° 5′	(1 1 0) : (1 0 0)	62° 59′
(1 0 1) : (1 0 0)	50° 5′		

Hieraus ergibt sich das Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 0{\cdot}899:1:1{\cdot}299, \quad \beta = 98^\circ.$$

Die Kristalle zeigen gerade Auslöschung in der [0 1 0]-Zone. Sie sind optisch zweiachsig negativ. Der Winkel 2_r der optischen Achse, bestimmt durch die Krümmung der Isopyre, ist 80° bis 95°, n_a parallel [0 1 0], die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht auf der Medialebene. Sehr starke Dispersion. Spaltbarkeit parallel (0 1 0). Dichte 1·435.

Zur Bestimmung der Abmessungen des Elementarepipeds wurden Schichtliniendiagramme aufgenommen, wobei die Achsenrichtungen die Drehachsen bildeten. Es ergab sich:

$$J_a = 11{\cdot}5\ \text{Å}, \quad J_b = 5{\cdot}49\ \text{Å}, \quad J_c = 7{\cdot}2\ \text{Å}, \quad \beta = 98^\circ.$$

Diese Bestimmungen verdanken wir Herrn Dr HANS KLEU, der den Elementarkörper vermessen und in anderem Zusammenhang in seiner Dissertation[1]) bereits kurz beschrieben hat. Danach ist das röntgenographische Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 2{\cdot}095:1:1{\cdot}31.$$

Nach der BRAGGschen Beziehung ergab sich die Zahl der Formelgewichte vom Molekulargewicht 196:

$$Z = \frac{11{\cdot}5 \cdot 5{\cdot}49 \cdot 7{\cdot}2 \cdot \sin 98^\circ \cdot 1{\cdot}435 \cdot 0{\cdot}606}{196} = 2.$$

Die Aufnahmen von Drehdiagrammen um [1 1 0], [1 0 1] und [0 1 1] ergaben, dass keine Fläche zentriert ist. Aus dem Vorhandensein aller möglichen Interferenzen in der WEISSENBERG-Aufnahme um die b-Achse (Äquator) ist zu schliessen, dass auch keine Raumzentrierung vorliegt. Die Translationsgruppe ist also einfach primitiv.

Zur Bestimmung der Raumgruppe wurden Drehdiagramme nach WEISSENBERG um die drei kristallographischen Achsen als Drehachsen aufgenommen. Die Äquatoraufnahmen zeigen so viele Interferenzen, dass auf die Aufnahmen von Schichtlinien verzichtet werden kann. Einzige systematische Auslöschung: $0\,k\,0$ löscht aus, wenn k ungerade ist. 0 2 0 ist stark 0 4 0 schwach, 0 1 0 und 0 3 0 fehlen sicher, was auch durch Schwenkaufnahmen mit kleinem Winkel und langer Belichtungsdauer bestätigt wurde.

Wenn die Kristalle der sphenoidischen Klasse angehören, liegt Raumgruppe C_2^2, wenn sie der prismatischen angehören, liegt C_{2h}^2 vor.

---

[1]) H. KLEU, Diss. Bonn 1929.

Die Symmetrieelemente der Raumgruppe C_{2h}^2 sind: Parallel [0 1 0] Helicodigyren durch 0 0 0, $\frac{1}{2}$ 0 0, 0 0 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$. In der Raumgruppe C_{2h}^2 kommen ausserdem noch hinzu: Parallel (0 1 0) Spiegelebenen durch 0 0 0, 0 $\frac{1}{2}$ 0, sowie acht Symmetriezentren.

m-Dinitrobenzol.

Käufliches *m*-Dinitrobenzol wurde zur Reinigung aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmp. 91°. Von dem gereinigten Produkt wurden aus verdunstender methylalkoholischer Lösung nadelförmige Kristalle gezüchtet. Die gemessenen Normalen-Winkel stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten von Bodewig[1]) und Steinmetz[2]) überein. Die Richtigkeit der erhaltenen Werte konnte auch durch Vermessung der Röntgenogramme nach Weissenberg bestätigt werden. Die Wahl der Achsen wurde in der gleichen Weise wie bei Steinmetz getroffen.

Von den rhombisch-bipyramidalen Kristallen wurden Drehdiagramme um die drei Achsen als Drehachsen aufgenommen und aus den Schichtlinienabständen die drei Hauptidentitätsperioden bestimmt.

n	$2e$	μ	J_a
1	8·2 mm	6° 40′	13·3 Å
2	16·8 „	13° 30′	13·3 „
3	25·7 „	20° 10′	13·3 „

Mittelwert: $J_a = 13·3$ Å

n	$2e$	μ	J_b
1	7·6 mm	6° 15′	14·1 Å
2	15·4 „	12° 30′	14·1 „
3	24·2 „	19°	14·1 „

Mittelwert: $J_b = 14·1$ Å

n	$2e$	μ	J_c
1	30 mm	24°	3·82 Å

$J_c = 3·82$ Å

Als röntgenographisch ermitteltes Achsenverhältnis ergibt sich:

$$a:b:c = 0·94:1:0·27.$$

Steinmetz hatte kristallographisch gefunden:

$$a:b:c = 0·9435:1:0·5434.$$

Die Übereinstimmung ist befriedigend. Da sich die beiden letzten Werte in den Proportionen um den Faktor 2 unterscheiden, wird die

[1]) Bodewig, Pogg. Ann. **158**, 240. 1876. [2]) Steinmetz, Z. Krist. **54**, 467. 1915.

Indizierung der Flächen, die die c-Achse schneiden, bei uns anders als bei STEINMETZ.

Unter Zugrundelegen des von STEINMETZ für die Dichte bestimmten Wertes 1·570 und des Molekulargewichts 168 ergibt sich als Zahl der Formelgewichte im Elementarkörper

$$Z = \frac{13{\cdot}3 \cdot 14{\cdot}2 \cdot 3{\cdot}82 \cdot 1{\cdot}57 \cdot 0{\cdot}6}{168} = 4{\cdot}1 \sim 4.$$

Mit Sicherheit wurde die Auslöschung folgender Reflexe nachgewiesen:

1 0 0,	3 0 0,	5 0 0,	7 0 0;	0 1 0,	0 3 0,	0 5 0,	0 7 0;	0 0 1;
2 0 1,	4 0 1,	6 0 1;		0 1 1,	0 3 1,	0 5 1;		
				0 1 2,	0 3 2,	0 5 2.		

Dagegen konnten mit Sicherheit nachgewiesen werden die Interferenzen folgender Netzebenen:

0 2 0 sst	1 1 0 m	2 0 0 m	3 1 0 st	4 0 0 sst	5 1 0 m
0 4 0 st	1 2 0 sst	2 1 0 st	3 3 0 st	4 1 0 ss	5 2 0 st
0 6 0 m	1 3 0 sst	2 2 0 st	3 4 0 m	4 2 0 m	5 3 0 s
0 8 0 ss	1 4 0 sst	2 3 0 sst	3 5 0 m	4 3 0 m	5 4 0 s
	1 5 0 s	2 4 0 m	3 6 0 sst	4 5 0 m	5 6 0 s
	1 6 0 m	2 5 0 m	3 7 0 s		5 7 0 s
		2 7 0 s			5 8 0 s
6 0 0 ss	7 1 0 s	1 0 1 sst	0 2 1 sst	0 2 2 st	2 0 2 s
6 2 0 s	7 2 0 s	3 0 1 m	0 4 1 m	0 4 2 m	4 0 2 s
		5 0 1 m	0 6 1 m		
		7 0 1 m			

Es treten also die Interferenzen von Netzebenen auf, für die $h+k$, $h+l$, $k+l$ und $h+k+l$ ungerade ist. Das Gitter ist also weder flächen- noch körperzentriert. Es liegt die Translationsgruppe Γ_0 vor. Als systematische Auslöschungen finden wir: $0\,k\,l$ löscht aus, wenn k ungerade, $h\,0\,l$ löscht aus, wenn $h+l$ ungerade. Wenn diese Auslöschungen durch die Raumgruppe bedingt sind, liegt Raumgruppe V_h^{16} vor. Sie verlangt die gefundenen Auslöschungen. In Frage kommen noch V_h^5, die verlangt, dass $0\,k\,l$ auslöscht, wenn k ungerade, und V_h^1, die keine Auslöschung verlangt.

Die Symmetrieelemente der Raumgruppe V_h^{16} sind:

Parallel zur a-Achse [1 0 0] Helicodigyren durch

$$0\,0\,\tfrac{1}{4},\quad 0\,0\,\tfrac{3}{4},\quad \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{4},\quad \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{3}{4}.$$

Parallel zur b-Achse [0 1 0] Helicodigyren durch

$\frac{1}{4}00$, $\frac{3}{4}00$, $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}0\frac{1}{2}$.

Parallel zur c-Achse [0 0 1] Helicodigyren durch

$0\frac{1}{4}0$, $0\frac{3}{4}0$, $\frac{1}{2}\frac{1}{4}0$, $\frac{1}{2}\frac{3}{4}0$.

Parallel zur b-Ebene (0 1 0) Spiegelebenen durch

000, $\frac{1}{2}00$.

Parallel zur a-Ebene (1 0 0) Gleitspiegelebenen mit der Gleitkomponente $\left(\frac{b}{2}+\frac{c}{2}\right)$ durch

000, $\frac{1}{2}00$.

Parallel zur c-Ebene (0 0 1) Gleitspiegelebenen mit der Gleitkomponente $\frac{a}{2}$ durch

$00\frac{1}{4}$, $00\frac{3}{4}$.

Symmetriezentren in:

$\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}0$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}0$, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$.

Um die Achsenwahl von Steinmetz beizubehalten, musste gegenüber den von E. Schiebold angegebenen Symmetrieelementen eine Verschiebung und Vertauschung stattfinden. Es wurde die a-Achse mit der c-Achse vertauscht und eine Koordinatenverschiebung um $\frac{a}{2}+\frac{c}{2}$ vorgenommen. Der Schwerpunkt eines Moleküls fällt dann nach dieser Operation mit dem Koordinatenanfangspunkt zusammen.

p-Dinitrobenzol.

p-Dinitrobenzol von Kahlbaum kristallisierte aus einer warmen, gesättigten Lösung in Aceton beim langsamen Eindunsten in grossen, gut ausgebildeten Kristallen, die bis zu einer Länge von 8 mm wachsen konnten. Der Schmelzpunkt beträgt 172°, die Dichte ist 1·625[1]). Die Kristalle gehören der monoklin-prismatischen Klasse an. Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 2{\cdot}0383:1:1{\cdot}0432, \quad \beta = 92°\ 18'.$$

Die von Bodewig[2]) ausgeführte kristallographische Vermessung konnte bestätigt werden. Die Drehaufnahmen nach Polanyi ergaben die Identitätsperioden in Richtung der drei kristallographischen Achsen gemäss folgender Tabellen.

1) Lobry de Bruin, Rec. Trav. chim. **13**, 111. 1894. 2) Bodewig, Pogg. Ann. **158**, 240. 1876.

n	$2e$	μ	J_a
1	9·8 mm	7° 50′	11·3 Å
2	20·4 „	15° 55′	11·27 „
3	31·2 „	24°	11·3 „

Mittelwert: $J_a = 11{\cdot}3$ Å

n	$2e$	μ	J_b
1	20·5 mm	16° 10′	5·53 Å
2	48 „	34° 10′	5·50 „

Mittelwert: $J_b = 5{\cdot}51$ Å

n	$2e$	μ	J_c
1	19·5 mm	15° 20′	5·8 Å
2	44 „	31° 45′	5·8 „

Mittelwert: $J_c = 5{\cdot}8$ Å

Aus den vermessenen Identitätsperioden ergibt sich das röntgenographische Verhältnis

$$a:b:c = 2{\cdot}04:1:1{\cdot}04.$$

Im Elementarkörper befinden sich:

$$Z = \frac{11{\cdot}3 \cdot 5{\cdot}5 \cdot 5{\cdot}8 \cdot 0{\cdot}999 \cdot 1{\cdot}625}{1{\cdot}645 \cdot 168} = 2{\cdot}13 \sim 2 \text{ Moleküle.}$$

Zur Bestimmung der Translationsgruppe und der Raumgruppe wurden WEISSENBERG-Diagramme aufgenommen und indiziert.

WEISSENBERG-Diagramm: a-Achse, Äquator.

Endfläche ($0\,k\,0$)	010	020	030	040	
	—	st	—	s	
Endfläche ($0\,0\,l$)	001	002	003	004	
	—	—	—	m	
Prismenflächen ($0\,k\,l$)	001	021	031	041	
	m	m	m	m	
	012	022	032	042	052
	m	ss	s	s	s
	013	023	033	043	
	m	s	s	s	

WEISSENBERG-Diagramm: b-Achse, Äquator.

Endfläche ($h\,0\,0$)	100	200	300	400	500	600	700	800
	—	m	—	st	—	m	—	s
Endfläche ($0\,0\,l$)	001	002	003	004				
	—	ss	—	m				
Prismenflächen ($h\,0\,l$)	101	102	103	104				
	sst	—	st	—				
	201	202	203	204				
	—	st	—	?				
	301	302	303					
	s	—	?					

Prismenflächen ($h\,0\,l$)	4 0 1	4 0 2	4 0 3	4 0 4
	—	s	—	m
	5 0 1	5 0 2	5 0 3	
	m	—	m	
	6 0 1	6 0 2	6 0 3	6 0 4
	—	s	—	m
	7 0 1	7 0 2	7 0 3	
	st	—	m	

Weissenberg-Diagramm: c-Achse, Äquator.

Endfläche ($h\,0\,0$)	1 0 0	2 0 0	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0	8 0 0
	—	m	—	st	—	m	—	m
Endfläche ($0\,k\,0$)	0 1 0	0 2 0	0 3 0	0 4 0				
	—	sst	—	st				
Prismenflächen ($h\,k\,0$)	1 1 0	2 1 0	3 1 0	4 1 0	5 1 0	6 1 0	7 1 0	8 1 0
	ss	sst	sst	?	s	m	s	s
	1 2 0	2 2 0	3 2 0	4 2 0	5 2 0	6 2 0	7 2 0	8 2 0
	st	st	s	m	m	?	m	m
	1 3 0	2 3 0	3 3 0	4 3 0	5 3 0	6 3 0	7 3 0	8 3 0
	st	st	?	m	?	m	m	s
	1 4 0	2 4 0	3 4 0	4 4 0	5 4 0			
	m	m	?	s	s			

Weissenberg-Diagramm: c-Achse, erste Schichtlinie.

Prismenflächen ($0\,k\,1$)	0 1 1	0 2 1	0 3 1	0 4 1				
	st	st	m	m				
Prismenflächen ($h\,0\,1$)	1 0 1	2 0 1	3 0 1	4 0 1	5 0 1	6 0 1	7 0 1	
	s	—	m	—	m	—	st	
Pyramidenflächen($h01$)	1 1 1	2 1 1	3 1 1	4 1 1	5 1 1	6 1 1	7 1 1	8 1 1
	st	st	m	st	m	s	s	?
	1 2 1	2 2 1	3 2 1	4 2 1	5 2 1	6 2 1	7 2 1	8 2 1
	m	m	m	m	s	?	s	?
				4 3 1	5 3 1	6 3 1	7 3 1	8 3 1
				m	s	s	m	m

Aus den vorstehenden Tabellen lassen sich folgende systematische Auslöschungen erkennen: $h\,0\,l$ löscht aus, wenn $h + k$ ungerade ist, $0\,k\,0$ löscht aus, wenn k ungerade ist.

Es liegt also ein einfach primitives Translationsgitter vor, Translationsgruppe Γ_m.

Wenn die systematischen Auslöschungen durch die Raumgruppe bedingt sind, liegt Raumgruppe C_{2h}^5 vor. Die Symmetrieelemente dieser Raumgruppe sind:

Parallel [0 1 0] Helicodigyren durch

$$0\,0\,0,\quad \tfrac{1}{2}\,0\,0,\quad 0\,0\,\tfrac{1}{2},\quad \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2}.$$

Parallel (0 1 0) Gleitspiegelebenen mit der Gleitkomponente $\frac{a}{2}+\frac{c}{2}$ durch 0 0 0, $0\frac{1}{2}0$.

Symmetriezentren in:

$$\tfrac{1}{4}0\tfrac{1}{4},\ \tfrac{1}{4}0\tfrac{3}{4},\ \tfrac{1}{4}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{4},\ \tfrac{1}{4}\tfrac{1}{2}\tfrac{3}{4},\ \tfrac{3}{4}0\tfrac{1}{4},\ \tfrac{3}{4}0\tfrac{3}{4},\ \tfrac{3}{4}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{4},\ \tfrac{3}{4}\tfrac{1}{2}\tfrac{3}{4}.$$

Da die kristallographische Strukturtheorie bei zwei Molekülen im Elementarkörper in der Raumgruppe C_{2h}^5 die Eigensymmetrie C_i fordert, muss das Molekül des kristallisierten *p*-Dinitrobenzols ein Symmetriezentrum besitzen.

Die mutmassliche Lagerung der Moleküle im Kristallgitter ist im theoretischen Teil beschrieben worden.

o-Dinitrobenzol.

Aus einer warmgesättigten Lösung von *o*-Dinitrobenzol in Chloroform bilden sich beim langsamen Abkühlen schöne, klare, tafelige Kristalle. Schmp. 118°. Die Dichte ist nach Brandl[1]) 1·585. Nach Messungen von Bodewig[2]) gehören die Kristalle der monoklin-prismatischen Klasse an.

$$a:b:c = 0{\cdot}6112:1:0{\cdot}5735,\quad \beta = 112°\ 7'.$$

An den gezüchteten Kristallen konnten sämtliche von Bodewig angegebenen Flächen beobachtet und seine kristallographischen Vermessungen bestätigt werden. Die Abmessungen des Elementarkörpers wurden von W. H. Bragg[3]) bereits bestimmt. Auch diese Messungen wurden durch die Auswertung von Drehaufnahmen nach Polanyi bestätigt. Zur Bestimmung der Raumgruppe wurden Aufnahmen nach Weissenberg hergestellt.

Weissenberg-Diagramm: *a*-Achse, Äquator.

Endfläche (0 *k* 0)	0 1 0	0 2 0	0 3 0	0 4 0	0 5 0	0 6 0	0 7 0		
	—	m	—	m	—	st	—		
Endfläche (0 0 *l*)	0 0 1	0 0 2	0 0 3	0 0 4	0 0 5	0 0 6			
	—	sst	—	m	—	m			
Prismenflächen (0 *k l*)	0 1 1	0 2 1	0 3 1	0 4 1	0 5 1	0 6 1	0 7 1	0 8 1	0 9 1
	st	st	m	m	m	m	?	s	s
	0 1 2	0 2 2	0 3 2	0 4 2	0 5 2	0 6 2	0 7 2	0 8 2	
	sst	st	m	s	s	s	m	s	
				0 4 3	0 5 3	0 6 3	0 7 3		
				s	m	s	s		
	0 1 4	0 2 4	0 3 4	0 4 4					
	m	s	?	s					

[1]) Brandl in Groth, Chemische Krystallographie, Bd. IV, S. 13. [2]) Bodewig, Pogg. Ann. **158**, 240. 1876. [3]) J. chem. Soc. London **121**, 2766. 1922.

WEISSENBERG-Diagramm : b-Achse, Äquator.

Endfläche (h 0 0)	1 0 0	2 0 0	3 0 0	4 0 0	5 0 0				
	m	m	m	m	m				
Endfläche (0 0 1)	0 0 1	0 0 2	0 0 3	0 0 4					
	—	st	—	m					
Prismenflächen (h 0 l)	1 0 2	3 0 2	6 0 2		1 0 4	2 0 4	7 0 4		3 0 6
	st	m	s		m	s	s		s

Alle Interferenzen h 0 l sind ausgelöscht, für die l ungerade ist.

WEISSENBERG-Diagramm : c-Achse, Äquator.

Endfläche (h 0 0)	1 0 0	2 0 0	3 0 0	4 0 0	5 0 0		
	st	m	m	s	s		
Endfläche (0 k 0)	0 1 0	0 2 0	0 3 0	0 4 0	0 5 0	0 6 0	
	—	s	—	m	—	m	
Prismenflächen (h k 0)	1 1 0	1 2 0	1 3 0	1 4 0	1 5 0	1 6 0	1 7 0
	st	m	s	s	s	s	m
	2 1 0	2 2 0	2 3 0	2 4 0	2 5 0	2 6 0	2 7 0
	st	st	m	s	s	s	s
	3 1 0	3 2 0	3 3 0	3 4 0			
	s	m	m	m			
	4 1 0	4 2 0	4 3 0	4 4 0			
	s	s	s	s			
		5 2 0	5 3 0	5 4 0			
		s	s	s			

Es ergeben sich die systematischen Auslöschungen: h 0 l löscht aus, wenn l ungerade, 0 k 0 löscht aus, wenn k ungerade ist.

Das Gitter des o-Dinitrobenzols ist einfach primitiv, seine Raumgruppe wahrscheinlich C_{2h}^5.

1, 2, 6-Dinitrophenol.

Zur Reinigung wurde das von Kahlbaum bezogene Präparat in einer grossen Menge kochenden Wassers gelöst und die heisse Lösung mit der berechneten Menge Silbercarbonat versetzt. Das auskristallisierte Silberdinitrophenolat wurde mit konzentrierter Salzsäure zersetzt. Das freiwerdende Dinitrophenol hatte nach einmaligem Umkristallisieren den Schmp. 65°. Um die für die Röntgenanalyse notwendigen Kristalle zu erhalten, wurden Kristallisationen aus Benzol angesetzt. An den erhaltenen dicken Tafeln wurden die in der Literatur gemachten Angaben[1]) bestätigt.

[1]) STEINMETZ, Z. Krist. **54**, 484. 1915.

Drehdiagramme nach POLANYI.

n	$2e$	μ	J_a
1	7·4 mm	7° 20′	12·1 Å
2	15.2 „	15°	12·0 „
3	23·2 „	22°	12·2 „

Mittelwert: $J_a = 12{\cdot}1$ Å

n	$2e$	μ	J_b
1	8·6 mm	7°	12·7 Å
2	17·3 „	14°	12·7 „
3	27·2 „	21° 10′	12·7 „
4	38·7 „	29°	12·7 „

Mittelwert: $J_b = 12{\cdot}7$ Å

n	$2e$	μ	J_c
1	12 mm	9° 30′	9·4 Å
2	23·5 „	18° 30′	9·6 „
3	38·7 „	29°	9·5 „

Mittelwert: $J_c = 9{\cdot}5$ Å

Das röntgenographisch bestimmte Achsenverhältnis stimmt mit dem kristallographischen befriedigend überein.

Im Elementarkörper befinden sich:

$$Z = \frac{12{\cdot}1 \cdot 12{\cdot}7 \cdot 9{\cdot}5 \cdot 1{\cdot}645}{1{\cdot}645 \cdot 184} = 8 \text{ Moleküle.}$$

WEISSENBERG-Diagramm: a-Achse, Äquator.

Endfläche $(0\,k\,0)$	0 1 0	0 2 0	0 3 0	0 4 0	0 5 0	0 6 0	0 7 0	0 8 0
	—	m	—	m	—	st	—	st
Endfläche $(0\,0\,1)$				0 0 4				
				m				
Prismenflächen $(0\,k\,l)$	0 1 2	0 2 2	0 3 2	0 4 2	0 5 2	0 6 2	0 7 2	0 8 2
	m	st	sst	st	m	s	s	s
	0 1 4	0 2 4	0 3 4	0 4 4	0 5 4	0 6 4	0 7 4	0 8 4
	s	m	s	ss	s	s	s	s
		0 2 6	0 3 6	0 4 6	0 5 6	0 6 6		
		ss	s	s	?	s		

Alle Interferenzen von $0\,k\,l$ sind ausgelöscht, wenn l ungerade ist.

WEISSENBERG-Diagramm: b-Achse, Äquator.

Endfläche $(h\,0\,0)$	1 0 0	2 0 0	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0	8 0 0
	—	st	—	m	—	s	—	s
Endfläche $(0\,0\,1)$				0 0 4				
				s				
Prismenflächen $(h\,0\,l)$	1 0 1	1 0 2	1 0 3	1 0 4	1 0 5	1 0 6		
	m	?	s	s	?	s		
	2 0 1	2 0 2	2 0 3	2 0 4	2 0 5			
	s	?	m	s	s			
	3 0 1	3 0 2	3 0 3	3 0 4				
	?	s	s	s				

Prismenflächen ($h\,0\,l$)	401	402	403	404				
	s	?	s	s				
	501	502	503					
	s	s	s					

WEISSENBERG-Diagramm : c-Achse, Äquator.

Endfläche ($h\,0\,0$)	100	200	300	400	500	600	700	800
	—	sst	—	m	—	s	—	s
Endfläche ($0\,k\,0$)	010	020	030	040	050	060	070	080
	—	s	—	s	—	m	—	s
Prismenflächen ($h\,k\,0$)	110	120	130	140	150	160	170	180
	—	m	—	s	—	s	—	s
	210	220	230	240	250	260	270	280
	—	st	—	m	—	s	—	s
	310	320	330	340	350	360	370	380
	—	st	—	s	—	s	—	s
	410	420	430	440	450	460		
	—	s	—	s	—	m		

Als systematische Auslöschungen ergeben sich: $0\,k\,l$ löscht aus, wenn l ungerade, $h\,k\,0$ löscht aus, wenn k ungerade, $h\,0\,0$ löscht aus wenn h ungerade ist.

Das Translationsgitter ist einfach primitiv, die Raumgruppe V_h^{11}. Diese Raumgruppe verlangt bei acht Molekülen in der Elementarzelle die Eigensymmetrie C_i. Die Moleküle im kristallisierten Dinitrophenol sind also vollkommen unsymmetrisch.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass die Nebenvalenzkräfte, die die aromatischen Polynitrokörper befähigen, typische Molekülverbindungen zu bilden, sich auch beim Aufbau des Kristallgitters der Nitrokörper als Gitterkräfte betätigen, indem sie das Zustandekommen von Ketten-, Netz- und Gitterbausteinen bewirken.

2. Auf Grund von Raumgruppenbestimmungen mit Hilfe des Röntgengoniometers nach WEISSENBERG und BÖHM wird der Aufbau des Kristallgitters von Dinitroxylol, *m*- und *p*-Dinitrobenzol modellmässig diskutiert.

3. Die Eigensymmetrie der Moleküle des Dinitroxylols, der drei Dinitrobenzole, des Trinitrobenzols, Di- und Trinitrophenols werden miteinander verglichen.

4. Die Bedingungen für die Vergleichsmöglichkeiten des Gitterbaues chemisch verwandter Stoffe werden besprochen.

Röntgenspektroskopische Untersuchungen einiger fester Chlorosalze[1]).

I. Zur Kenntnis der Chlorosalze.

Von

Otto Stelling und **Filip Olsson.**

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 1. 30.)

Es werden die Untersuchungen von den *K*-Röntgenabsorptionsspektren des Chlors in einer Reihe von Chlorosalzen beschrieben. Im allgemeinen erhält man ähnliche Absorptionsspektren von den Chlorosalzen wie von den darin eingehenden Schwermetallchloriden erster Ordnung.

Wie bekannt, geben mehrere Schwermetallchloride mit den Alkalichloriden sogenannte Doppelchloride oder nach Werner Chlorosalze. Obwohl in einigen Fällen systematische Untersuchungen durchgeführt sind, entspricht unsere Kenntnis von diesen Verbindungen gar nicht der grossen Bedeutung, die ihr wegen ihrer Analogie mit den sauerstoffsauren Salzen zukommen. Der eine von uns (Stelling) beabsichtigt deshalb, nähere Untersuchungen über diese Verbindungen durchzuführen, und dabei sollen sowohl die festen Substanzen wie ihre Lösungen studiert werden. Bis jetzt haben wir nur einige orientierende röntgenspektroskopische Studien durchgeführt, über welche hier in aller Kürze berichtet werden soll.

Wie der eine von uns früher gefunden hat[2]), geben solche Verbindungen, die Chlor als nicht-ionogenen Bestandteil in einem komplexen positiven Ion enthalten, *K*-Röntgenabsorptionsspektren des Chlors, die aus zwei gut getrennten Absorptionskanten bestehen, während solche, die nur ionogenes Chlor enthalten, nur eine Kante geben. Jedoch findet man auch für einige einfache Chloride, wie z. B. sublimiertes Chromchlorid und Nickelchlorid, zwei Kanten. Deswegen war es von grösstem Interesse zu untersuchen, wie sich die Chlorosalze in dieser Beziehung verhalten, um so mehr als, wie an anderer Stelle bald näher erörtert wird, man erwarten könnte, aus solchen Unter-

[1]) Geht als IX. Mitteilung in der Reihe: O. Stelling, Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektra, I bis VIII ein. Vgl. Z. anorg. Ch. **131**, 48. 1923. Z. physikal. Ch. **117**, 161, 175, 194. 1925. Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 650. 1927. Diss., Lund 1927. Z. Physik **50**, 506, 626. 1928. Werden als I bis VIII zitiert. [2]) V, VI und VII.

suchungen Schlussfolgerungen betreffs des Bindungszustands in den erwähnten Verbindungen ziehen zu können.

Wie gesagt, sind bis jetzt nur die ersten orientierenden Untersuchungen durchgeführt. Die studierten Salze sind so gewählt, dass sowohl das Zentralatom (nach WERNER), wie das positive Ion variiert sind. Als Zentralatome kommen sowohl ausgeprägte Komplexbilder wie weniger ausgeprägte vor. Nur Verbindungen, die einigermassen sicher einheitlich sind, haben wir untersucht. Die untersuchten Verbindungen nebst den für die Absorptionsgrenzen gefundenen Mittelwerten der Wellenlängen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.[1]	Substanz	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.
1	K_2MnCl_5	4394·1	4382·2
2	$[(C_2H_5)_4N]_2MnCl_5$	4393·6	4384·9
3	K_2FeCl_5	4392·0	4383·6
4	Cs_2FeCl_5	4392·0	4383·1
5	$CsCoCl_3 . 2\,H_2O$	4388·6	4382·7
6	$KNiCl_3 . 5\,H_2O$	4389·7	4383·9
7	$K_2CuCl_4 . 2\,H_2O$	4391·9	4384·0
8	$KCuCl_3$	4392·7	4384·3
9	$CsCuCl_3$	4392·2	4383·9
10	$Na_2ZnCl_4 . 3\,H_2O$	4386·2	—
11	K_2ZnCl_4	4385·8	—
12	Cs_2ZnCl_4	4385·1	—
13	$(NH_4)_2ZnCl_4$	4386·3	—
14	$(NH_4)_3ZnCl_5$	4386·2	—
15	$LiCdCl_3 . 3{\cdot}5\,H_2O$	4387·0	4380·5
16	$KCdCl_3 . H_2O$	4386·8	4381·3
17	$CsCdCl_3$	4387·0	4381·7
18	NH_4CdCl_3	4386·6	4381·0
19	K_4CdCl_6	4386·8	4382·9
20	$Na_2SnCl_6 . 6\,H_2O$	4390·0	4382·7
21	K_2SnCl_6	4389·6	4382·5
22	$(NH_4)_2SnCl_6$	4389·7	4382·7
23	$LiSbCl_6 . 4\,H_2O$	4390·7	4383·9
24	$KSbCl_6 . H_2O$	4391·3	4384·3
25	K_2PtCl_6	4390·9	4381·0

Wie aus der Tabelle hervorgeht, geben die verschiedenen Verbindungen im allgemeinen zwei Absorptionskanten. Nur die Zinksalze geben einfache Kanten.

[1]) Nummer im experimentellen Teil.

Fig. 1. *ClK* 142. K_2MnCl_5.

Fig. 2. *ClK* 407. K_2FeCl_5.

Fig. 3. *ClK* 448. $CsCoCl_3 . 2\,H_2O$.

Fig. 4. *ClK* 417. $KNiCl_3 . 5\,H_2O$.

Fig. 5. *ClK* 451. $K_2CuCl_4 . 2\,H_2O$.

Fig. 6. *ClK* 518. $KCuCl_3$.

In den Fig. 1 bis 13[1]) sind einige charakteristische Photometerkurven der verschiedenen Verbindungen reproduziert. Man sieht sofort den grossen Unterschied zwischen der Zinkverbindung und den anderen. Bemerkenswert sind hier auch die verschiedenartigen

Fig. 7. *ClK* 454. K_2ZnCl_4.

Fig. 8. *ClK* 447. $(NH_4)_3ZnCl_5$.

Fig. 9. *ClK* 410. $KCdCl_3 . H_2O$.

Fig. 10. *ClK* 412. K_4CdCl_6.

Intensitätsverhältnisse der beiden Kanten. So z. B. entspricht für $KCdCl_3 . H_2O$ die langwelligste Kante der grössten Intensitätsveränderung, während für $K_2CuCl_4 . 2H_2O$ das entgegengesetzte gefunden ist. Auf diese Frage wird aber hier nicht näher eingegangen, da wie an

[1]) Die Bezeichnung z. B. *ClK* 142 gibt die Registriernummern der reproduzierten Plätze an.

anderer Stelle näher erörtert wird, die Dicke der absorbierenden Schicht einen gewissen Einfluss auf die Intensitätsverhältnisse der beiden Absorptionssprünge ausübt, und zwar so, dass bei steigender Schichtdicke die kurzwellige Kante schwächer wird. Für K_2SnCl_6 gilt z. B., dass bei einer Schichtdicke von 0·05 Milligrammatome Chlor pro Quadratzentimeter die Intensitätssprünge etwa gleich sind. Bei einer Dicke von 0·16 Milligrammatomen ist der kurzwelligste Sprung bedeutend schwächer, und bei der Dicke 0·20 Milligrammatome ist dieser gar nicht mehr zu sehen.

Man könnte nun meinen, dass die Absorptionsschichten für die Zinkverbindungen vielleicht besonders dick gewesen sind. Dies ist aber nicht der Fall. Die Dicke ist innerhalb weiter Grenzen variiert worden. In einzelnen Fällen ist zwar eine kleine Andeutung davon sichtbar, dass die als eine gemessene Kante in Wirklichkeit aus zwei nahe aneinander liegenden Kanten besteht. Diese Struktur wird deshalb im Zusammenhang mit Studien von anderen Zinkverbindungen noch weiter untersucht.

Fig. 12. *ClK* 427. $KSbCl_6$.

Fig. 11. *ClK* 441. K_2SnCl_6.

Fig. 13. *ClK* 215. K_2PtCl_6.

Betreffs aller Verbindungen ist zu sagen, dass die Absorptionsspektren, wie man aus den Kurven sieht, nicht nur aus den zwei scharfen Kanten bestehen, sondern dass die Struktur bedeutend komplizierter ist. Es gibt mehrere kurzwellige Kanten, die aber mit meinen jetzigen experimentellen Anordnungen zu schwach sind, um genau messbar zu sein. In einzelnen Fällen sind die Absorptionssprünge nicht ganz scharf und scheinen nicht einfach zu sein. Ich habe immer den grössten Sprung gemessen.

Betreffs der Messgenauigkeit sei auf den experimentellen Teil verwiesen. Dort sind die Messresultate der verschiedenen Platten angegeben. Da von jeder Substanz immer wenigstens zwei Platten aufgenommen sind, ist die Reproduzierbarkeit daraus zu sehen.

Wenn wir die gefundenen Wellenlängenwerte miteinander vergleichen, finden wir (die Zinkverbindungen bis auf weiteres unberücksichtigt), dass die Wellenlängen der langwelligen Kanten für eine ganze Reihe von Substanzen um den Wert 4391 X.E. schwanken. Dieser Wert stimmt etwa mit dem früher, für komplex gebundenes Chlor gefundenen überein. Bemerkenswert ist die sehr langwellige Kante der beiden Manganverbindungen. Hier ist vom physikalischen Standpunkt aus sehr interessant, dass die gefundenen Wellenlängenwerte innerhalb der Messfehler mit der Wellenlänge der $ClK\beta_1$-Linie (von KCl auf Kupfer emittiert) übereinstimmen. Es ist aber sehr wohl möglich, dass die $K\beta_1$-Linien der Manganverbindungen andere Wellenlängenwerte haben, denn, wie Lindh und Lundquist[1]) gezeigt haben, gibt es für diese Linien eine Abhängigkeit von der chemischen Bindung. Es wäre natürlich sehr wertvoll, genaue Untersuchungen (unter definierten Emissionsbedingungen) von K-Linien verschiedener (auch zum Teil instabiler Verbindungen, wie die hier in Frage stehenden) Chlorverbindungen durchzuführen und die Resultate mit den gefundenen Absorptionskanten zu vergleichen.

Andererseits ist die langwellige Kante der Cadmiumverbindungen relativ kurzwellig. Die Wellenlängenwerte stimmen etwa mit denjenigen organischer Chlorverbindungen überein. Die einzige Kante der Zinksalze gibt etwa denselben Wert wie die weiche Cadmiumkante.

Für die kurzwelligen Kanten findet man im grossen und ganzen Wellenlängen von etwa gleicher Grösse, und zwar ungefähr dieselben

[1]) A. E. Lindh und O. Lundquist, Ark. Mat. Fys. 18, 35. 1924.

wie von den einfachen Chloriden. Die hier nur kurz erwähnten Tatsachen werden bald in anderem Zusammenhang näher erörtert.

Wenn wir die gefundenen Wellenlängenwerte im einzelnen näher miteinander vergleichen, können wir erst die Einwirkung einer Variation des Kations bei konstantem Anion untersuchen. Von den Zinksalzen sind die Na-, K-, Cs- und NH_4-Salze untersucht. Die gefundenen Differenzen sind zwar klein und liegen teilweise innerhalb der Versuchsfehler, aber sicher ist jedoch die Differenz zwischen dem NH_4- und Cs-, bzw. dem Na- und Cs-Salz. Für die übrigen Verbindungen finden wir, dass die langwellige Kante von dem Kation unabhängig ist (vielleicht mit Ausnahme der Mn-Verbindungen), während die kurzwellige wenigstens eine geringe Abhängigkeit zeigt. So gibt $LiCdCl_3 . 3{\cdot}5\,H_2O$ eine kleinere Wellenlänge, als z. B. $CsCdCl_3$ und K_2MnCl_5 eine kleinere als $[(C_2H_5)_4N]_2MnCl_5$. Es scheint also, als ob die Grösse des Kations von Bedeutung für die Lage dieser Kante ist.

Vergleichen wir Verbindungen mit demselben oder ähnlichem Kation und demselben Zentralatom des Anions, aber mit verschiedener Anzahl koordinierter Chloratome, d. h. Verbindungen wie $K_2CuCl_4 . 2\,H_2O$ und $KCuCl_3$, bzw. $KCdCl_3 . H_2O$ und K_4CdCl_6 bzw. $(NH_4)_2ZnCl_4$ und $(NH_4)_3ZnCl_5$, so finden wir, dass diese Variation nur im Falle des Cd-Salzes (wo ja auch die Variation die grösste ist) die Lage der kurzwelligen Kante beeinflusst[1]).

Selbstverständlich ist es sehr interessant, einen Vergleich zwischen den gefundenen Kanten und denjenigen der darin eingehenden Chloride erster Ordnung anzustellen. Ein solcher ist aber noch nicht allgemein durchführbar, da die Absorptionsspektren sämtlicher Schwermetallchloride noch nicht untersucht sind. Bis jetzt sind nur die in der Tabelle 2 aufgenommenen Chloride gemessen[2]).

In den Verbindungen mit zwei Kanten finden wir überall, wo ein Vergleich möglich ist, ein Schwermetallchlorid, das auch zwei Kanten gibt. Die Übereinstimmung der Wellenlängen der Kanten ist innerhalb der Versuchsfehler im allgemeinen ziemlich gut. Der Vergleich zwischen der kurzwelligen Kante des Doppelsalzes und der Kante des darin eingehenden Alkalichlorids zeigt aber keine Überein-

---

[1]) Betreffs der Bindung von den Wassermolekülen wissen wir nichts. Im Falle des Cu-Salzes habe ich doch gezeigt, dass die Wassermoleküle im Vakuumspektrographen während der Bestrahlung nicht weggehen. [2]) Mit Ausnahme von den Fe^{III}-, Co^{II}- und Cd^{II}-Chloriden sind diese Wellenlängenwerte schon früher veröffentlicht (O. Stelling, V, VI, VII). Die anderen werden bald näher diskutiert.

stimmung. Jedoch finden wir für die *Cd*-Salze eine Differenz zwischen dem *Li*- und *Cs*-Salz von derselben Richtung, ja sogar von derselben Grösse wie zwischen *LiCl* und *CsCl*.

Tabelle 2.

Substanz	λ_1 in X.E.[1]	λ_2 in X.E.[1]
$FeCl_3$	4392·6	4383·0
$CoCl_2$	4389·5	4382·7
$NiCl_2$	4390·7	4383·8
$CuCl_2$	4391·7	4384·2
$CdCl_2$	4387	4381
$LiCl$	—	4383·8
$NaCl$	—	4383·9
KCl	—	4385·1
NH_4Cl . . .	—	4385·6
$CsCl$	—	4385·0

Bei den Zinksalzen können wir die gefundenen Kanten nur mit denen der eingehenden Alkalichloride vergleichen. Mit Ausnahme des *Na*-Salzes finden wir eine ziemlich gute Übereinstimmung. Dieses gibt nämlich eine weichere Kante als das *Cs*-Salz, während die *NaCl*-Kante härter als die *CsCl*-Kante ist. Hier ist aber zu berücksichtigen, dass das *Na*-Salz mit $3H_2O$ kristallisiert[2]).

Es scheint also, als ob in solchen Verbindungen, die zwei Kanten geben, das Schwermetallatom für die Wellenlänge der Kante hauptsächlich bestimmend ist. Dies ist auch dann zu erwarten, wenn man die Struktur der Doppelchloride als ähnlich derjenigen der gewöhnlichen Komplexverbindungen annimmt, und das Schwermetall sodann als Zentralatom eines komplexen Anions betrachtet, d. h. die Verbindungen als

$$Me_n[Me'Cl_x]$$

schreibt. Der Abstand *Cl—Me'* ist somit als bedeutend kleiner als *Cl—Me* anzunehmen, was ja auch aus den Gitteruntersuchungen von z. B. K_2PtCl_6 und K_2SnCl_6 hervorgeht. In diesen Verbindungen ist das Chlor wahrscheinlich nicht-polar gebunden. Bezüglich der Zinkverbindungen sind jetzt schwer Schlüsse zu ziehen. Ist die Annahme richtig, dass nicht-ionogen gebundenes Chlor immer zwei Kanten und ionogen gebundenes nur eine Kante gibt, kommt man zu dem Schluss,

[1]) Genauere Wellenlängenwerte werden bald veröffentlicht. [2]) Für eine Verbindung $NaCl \cdot 3H_2O$ lässt sich der wahrscheinliche Wert $\lambda = 4386{\cdot}5$ X.E. berechnen (vgl. VII).

dass in den Zinkverbindungen das Chlor als Ion vorliegt. Die Resultate werden in anderem Zusammenhang näher erörtert. Vielleicht wird es möglich sein, die Resultate in Zusammenhang mit dem Komplexitätsgrad der Verbindungen zu setzen.

Experimenteller Teil.

Die untersuchten Verbindungen, die alle mit einer Ausnahme schon früher beschrieben sind, sind aus Gemischen der wässerigen Lösungen der eingehenden Chloride durch teilweises Verdampfen des Wassers hergestellt. Im folgenden sind die verwendeten Mengen der Chloride angegeben.

Die röntgenspektroskopische Methodik ist früher näher beschrieben[1]). Die verwendeten Schichtdicken sind so klein wie möglich gewählt und betragen im allgemeinen weniger als $0·1 \cdot 10^{-3}$ Grammatome *Cl* pro Quadratzentimeter (vgl. oben). Der Spektrographenradius war 121·1 mm. Als Kristall wurde, wie früher, Kalkspat verwendet. Die Photometerkurven sind mit einem mit Photozelle ausgerüsteten Mikrophotometer nach SIEGBAHN[2]) aufgenommen, der viel empfindlicher als das früher benutzte Instrument mit Thermosäule war.

Die röntgenspektroskopischen Ergebnisse werden in derselben Weise wie früher mitgeteilt, und zwar so, dass erst die Plattennummer, dann *a*, d. h. der Abstand in Millimeter auf der Platte zwischen Absorptionskante und der $ClK\beta_1$-Linie ($\lambda = 4394·1$ X.E.), dann der Mittelwert von *a* und schliesslich die entsprechenden Wellenlängenwerte in X.E. (10^{-11} cm) angegeben werden.

1. K_2MnCl_5[3]).

Die Verbindung wird durch Einleitung von Chlorwasserstoff in eine mit Kaliumacetat versetzte essigsaure Lösung von Kaliumpermanganat erhalten. Rote Kristalle.

Analyse: 0·1936 g Substanz 0·0880 g $Mn_2P_2O_7$; 0·1643 g Substanz 0·3779 g *AgCl*. *Mn*: gef. 17·59%, ber. 17·70%. *Cl*: gef. 56·90%, ber. 57·12%.

Röntgenuntersuchung:

ClK	138	0·01	0·69	0·00; 0·69;	$\lambda_1 = 4394·1$ X.E.
ClK	142	0·00	0·68		$\lambda_2 = 4382·2$ X.E.

[1]) Vgl. VI und VII. [2]) M. SIEGBAHN, Phil. Mag. **48**, 217. 1924. E. BÄCKLIN, Z. Instr. **47**, 373. 1927. Das von mir verwendete Instrument wurde mir gütigst von Herrn Prof. Dr. M. SIEGBAHN leihweise übergeben. [3]) MEYER und BEST, Z. anorg. Ch. **22**, 169. 1899.

2. $[(C_2H_5)_4N]_2MnCl_5$[1]).

Darstellung und Analysenresultate hat der eine von uns schon früher veröffentlicht[1]). Grüne Kristalle.

Röntgenuntersuchung:

ClK	137	0·05	0·53	0·05; 0·53;	λ_1 = 4393·6 X.E.
ClK	140	0·04	0·55		λ_2 = 4384·9 X.E.
ClK	141	0·06	0·52		

3. K_2FeCl_5[2]).

12 g $FeCl_3 . 6\,H_2O + 2$ g KCl. Ziegelrote, schwach hygroskopische Kristalle.

Analyse: 0·1849 g Substanz 0·0471 g Fe_2O_3 und 0·4237 g $AgCl$. Fe: gef. 17·82%, ber. 17·94%. Cl: gef. 56·69%, ber. 56·95%.

Röntgenuntersuchung:

ClK	407	0·12	0·60	0·12; 0·61;	λ_1 = 4392·0 X.E.
ClK	450	0·11	0·62		λ_2 = 4383·6 X.E.

4. Cs_2FeCl_5[2]).

6 g $FeCl_3 . 6\,H_2O + 2$ g $CsCl$. Ziegelrote Kristalle.

Analyse: 0·1623 g Substanz 0·0258 g Fe_2O_3 und 0·2322 g $AgCl$. Fe: gef. 11·12%, ber. 11·20%. Cl: gef. 35·39%, ber. 35·55%.

Röntgenuntersuchung:

ClK	459	0·14	0·64	0·12; 0·64;	λ_1 = 4392·0 X.E.
ClK	489	0·11	0·64		λ_2 = 4383·1 X.E.

5. $CsCoCl_3 . 2H_2O$[3]).

5 g $CoCl_2 . 6\,H_2O + 2$ g $CsCl$. Blauviolette Kristalle.

Analyse: 0·1074 g Substanz 0·0494 g $CoSO_4$; 0·1734 g Substanz 0·2215 g $AgCl$. Co: gef. 17·50%, ber. 17·65%. Cl: gef. 31·60%, ber. 31·83%.

Röntgenuntersuchung:

ClK	426	0·31	0·68	0·32; 0·66;	λ_1 = 4388·6 X.E.
ClK	448	0·32	0·65		λ_2 = 4382·7 X.E.

6. $KNiCl_3 . 5H_2O$[4]).

Eine konzentrierte, schwach salzsaure Lösung von 10 g $NiCl_2 . 6H_2O$ wird mit 2 g KCl in Wasser versetzt. Nach Konzentrieren kristallisiert die Verbindung allmählich aus. Grüne Kristalle.

[1]) F. Olsson, Diss., Upsala 1927. [2]) Walden, Z. anorg. Ch. 7, 331. 1894. [3]) Campbell, Z. anorg. Ch. 8, 126. 1895. [4]) Früher nicht in der Literatur angegeben.

Analyse: 0·2115 g Substanz 0·2104 g $NiC_8H_4N_4O_4$; 0·1829 g Substanz 0·2685 g $AgCl$. Ni: gef. 20·21%, ber. 19·94%. Cl: gef. 36·32%, ber. 36·15%.

Röntgenuntersuchung:

ClK	417	0·26	0·59	0·25; 0·59;	$\lambda_1 = 4389·7$ X.E.
ClK	456	0·24	0·58		$\lambda_2 = 4383·9$ X.E.

7. $K_2CuCl_4 . 2H_2O$[1]).

4 g KCl + 5 g $CuCl_2 . 2 H_2O$. Blaugrüne Kristalle.

Analyse: 0·2760 g Substanz 0·0680 g CuO und 0·4998 g $AgCl$. Cu: gef. 19·68%, ber. 19·89%. Cl: gef. 44·80%, ber. 44·38%.

Röntgenuntersuchung[2]):

ClK	404	0·14	0·56	0·13; 0·58;	$\lambda_1 = 4391·9$ X.E.
ClK	405	0·12	0·58		
ClK	451	0·12	0·60		$\lambda_2 = 4384·0$ X.E.
ClK	490	0·13	0·56		

8. $KCuCl_3$.

Ein Gemisch von feingepulvertem $CuCl_2 . 2 H_2O$ und KCl wird mehrere Tage mit Salzsäure ($D = 1·19$) geschüttelt, wobei die gesuchte Verbindung als braune Nadeln erscheint.

Analyse: 0·3116 g Substanz 0·1192 g CuO und 0·6482 g $AgCl$. Cu: gef. 30·12%, ber. 30·41%. Cl: gef. 50·71%, ber. 50·89%.

Röntgenuntersuchung:

ClK	418	0·09	0·58	0·08; 0·57;	$\lambda_1 = 4392·7$ X.E.
ClK	510	0·10	0·55		
ClK	512	0·07	0·57		$\lambda_2 = 4384·3$ X.E.
ClK	518	0·06	0·57		

9. $CsCuCl_3$[3]).

2 g $CsCl$ + 5 g $CuCl_2 . 2 H_2O$. Granatrote Kristalle.

Analyse: 0·1512 g Substanz 0·0402 g CuO und 0·2143 g $AgCl$. Cu: gef. 21·24%, ber. 21·00%. Cl: gef. 35·06%, ber. 35·14%.

Röntgenuntersuchung:

ClK	403	0·12	0·59	0·11; 0·59;	$\lambda_1 = 4392·2$ X.E.
ClK	491	0·10	0·58		$\lambda_2 = 4389·9$ X.E.

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. **94**, 507. 1855. [2]) Möglicherweise ist die kurzwellige Kante nicht einfach. [3]) Wells und Dupee, Z. anorg. Ch. **5**, 300. 1894.

10. $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$[1]).

7 g $ZnCl_2$ + 3 g $NaCl$. Weisse hygroskopische Kristalle.

Analyse: 0·3258 g Substanz 0·1601 g $Zn_2P_2O_7$; 0·1813 g Substanz 0·3394 g $AgCl$. Zn: gef. 21·08%, ber. 21·28%. Cl: gef. 46·31%, ber. 46·16%.

Röntgenuntersuchung:

ClK	413	0·45	0·46; λ = 4386·2 X.E.
ClK	445	0·47	

Vielleicht gibt es eine sehr schwache Absorptionskante mit $a = 0{\cdot}61$ bzw. 0·59, im Mittel also 0·60. $NaCl$ gibt $a = 0{\cdot}59$ und geht vielleicht als geringe Verunreinigung in die Substanz ein.

11. K_2ZnCl_4[2]).

5 g $ZnCl_2$ + 3 g KCl. Weisse hygroskopische Kristalle.

Analyse: 0·2065 g Substanz 0·1112 g $Zn_2P_2O_7$; 0·1623 g Substanz 0·3246 g $AgCl$. Zn: gef. 23·10%, ber. 22·90%. Cl: gef. 49·48%, ber. 49·70%.

Röntgenuntersuchung:

ClK	406	0·47	0·48; λ = 4385·8 X.E.
ClK	454	0·49	
ClK	516	0·47	

12. Cs_2ZnCl_4[3]).

2 g $CsCl_2$ + 4 g $ZnCl_2$. Weisse Kristalle.

Analyse: 0·1626 g Substanz 0·0525 g $Zn_2P_2O_7$; 0·1313 g Substanz 0·1586 g $AgCl$. Zn: gef. 13·85%, ber. 13·83%. Cl: gef. 29·88%, ber. 30·00%.

Röntgenuntersuchung:

ClK	472	0·52	0·52; λ = 4385·1 X.E.
ClK	488	0·53	

13. $(NH_4)_2ZnCl_4$[4]).

3 g NH_4Cl + 8 g $ZnCl_2$. Weisse hygroskopische Kristalle.

Analyse: 0·2030 g Substanz 0·1279 g $Zn_2P_2O_7$; 0·1377 g Substanz 0·3244 g $AgCl$. Zn: gef. 27·02%, ber. 26·87%. Cl: gef. 58·25%, ber. 58·30%.

---

[1]) Ephraim, Z. anorg. Ch. **59**, 56. 1908. [2]) Ephraim, Z. anorg. Ch. **59**, 56. 1908. [3]) Wells und Campbell, Z. anorg. Ch. **5**, 273. 1894. [4]) Pierre, Ann. Chim. et Physique (3) **16**, 250. 1845.

Röntgenuntersuchung:

			Mittel	
ClK	420	0·44	0·45;	$\lambda = 4386·3$ X.E.
ClK	421	0·44		
ClK	465	0·47		
ClK	485	0·45		
ClK	486	0·47		

14. $(NH_4)_3ZnCl_5$[1]).

8 g NH_4Cl + 4 g $ZnCl_2$. Weisse, schwach hygroskopische Kristalle.

Analyse: 0·2602 g Substanz 0·1343 g $Zn_2P_2O_7$; 0·1404 g Substanz 0·3391 g $AgCl$. Zn: gef. 22·14%, ber. 22·03%. Cl: gef. 59·75%, ber. 59·74%.

Röntgenuntersuchung:

			Mittel	
ClK	411	0·44	0·46;	$\lambda = 4386·2$ X.E.
ClK	447	0·46		
ClK	487	0·48		
ClK	517	0·48		

15. $LiCdCl_3 . 3·5\ H_2O$[2]).

Äquivalente Mengen. Weisse hygroskopische Kristalle.

Analyse: 0·1629 g Substanz 0·1170 g $CdSO_4$ und 0·2411 g $AgCl$. Cd: gef. 38·72%, ber. 38·92%. Cl: gef. 36·61%, ber. 36·84%.

Röntgenuntersuchung:

				Mittel		
ClK	422	0·42	0·81	0·41;	0·79;	$\lambda_1 = 4387·0$ X.E.
ClK	457	0·41	0·77			
ClK	458	0·41	0·78			$\lambda_2 = 4380·5$ X.E.

16. $KCdCl_3 . H_2O$[3]).

6 g $CdCl_2 \cdot 2\ H_2O$ + 2 g KCl. Weisse Kristalle.

Analyse: 0·1921 g Substanz 0·1456 g $CdSO_4$ und 0·3015 g $AgCl$. Cd: gef. 40·86%, ber. 40·74%. Cl: gef. 38·83%, ber. 38·56%.

Röntgenuntersuchung:

				Mittel		
ClK	410	0·43	0·74	0·42;	0·74;	$\lambda_1 = 4386·8$ X.E.
ClK	452	0·42	0·75			$\lambda_2 = 4381·3$ X.E.

17. $CsCdCl_3$)[4].

2 g $CdCl_2 \cdot 2\ H_2O$ + 2 g $CsCl$. Weisse Kristalle.

Analyse: 0·2943 g Substanz 0·1729 g $CdSO_4$ und 0·3581 g $AgCl$. Cd: gef. 31·67%, ber. 31·97%. Cl: gef. 30·10%, ber. 30·26%.

[1]) Baxter und Lamb, Am. chem. J. **31**, 229. 1904. [2]) Chanevant, Ann. Chim. et Physique (6) **30**, 5. 1893. [3]) v. Hauer, Ber. Wien. Akad. **15**, 33. 1855. [4]) Wells und Walden, Z. anorg. Ch. **5**, 266. 1894.

Röntgenuntersuchung:

ClK	430	0·40	0·72		$\lambda_1 = 4387·0$ X.E.
ClK	467	0·40	0·71	0·41; 0·72;	
ClK	470	(0·44)	0·72		$\lambda_2 = 4381·7$ X.E.

18. NH_4CdCl_3[1]).

8 g $CdCl_2 \cdot 2\,H_2O$ + 2 g NH_4Cl. Im Exsiccator über H_2SO_4. Weisse Kristalle.

Analyse: 0·3054 g Substanz 0·2681 g $CdSO_4$ und 0·5514 g $AgCl$. Cd: gef. 47·33%, ber. 47·45%. Cl: gef. 44·67%, ber. 44·92%.

Röntgenuntersuchung:

ClK	428	0·42	0·77		$\lambda_1 = 4386·6$ X.E.
ClK	429	0·43	0·77	0·43; 0·76;	
ClK	442	0·45	0·76		$\lambda_2 = 4381·0$ X.E.
ClK	443	(0·41)	0·75		

19. K_4CdCl_6[2]).

3 g $CdCl_2 \cdot 2\,H_2O$ + 6 g KCl. Weisse Kristalle.

Analyse: 0·2982 g Substanz 0·1272 g $CdSO_4$ und 0·5285 g $AgCl$. Cd: gef. 23·00%, ber. 23·34%. Cl: gef. 43·84%, ber. 44·18%.

Röntgenuntersuchung:

ClK	412	0·42	0·64	0·42; 0·65;	$\lambda_1 = 4386·8$ X.E.
ClK	444	0·42	0·65		$\lambda_2 = 4382·9$ X.E.

20. $Na_2SnCl_6 \,.\, 6\,H_2O$[3]).

5 g $NaCl$ + 10 g $SnCl_4$. Weisse Kristalle.

Analyse: 0·2779 g Substanz 0·0859 g SnO_2 und 0·4889 g $AgCl$. Sn: gef. 24·35%, ber. 24·45%. Cl: gef. 43·52%, ber. 43·82%.

Röntgenuntersuchung:

ClK	409	0·23	0·65	0·24; 0·66;	$\lambda_1 = 4390·0$ X.E.
ClK	459	0·26	0·67		$\lambda_2 = 4382·7$ X.E.

21. K_2SnCl_6[3]).

8 g $SnCl_4$ + 6 g KCl. Weisse Kristalle.

Analyse: 0·2963 g Substanz 0·1094 g SnO_2 und 0·6194 g $AgCl$. Sn: gef. 29·08%, ber. 28·97%. Cl: gef. 51·71%, ber. 51·94%.

---

[1]) v. HAUER, Ber. Wien. Akad. **13**, 450. 1854. [2]) v. HAUER, Ber. Wien. Akad. **15**, 33. 1855. [3]) BOLLEY, Lieb. Ann. **39**, 100. 1841.

Röntgenuntersuchung:

				Mittel		
ClK	414	0·25	0·66	0·26;	0·67;	$\lambda_1 = 4389{\cdot}6$ X.E.
ClK	441	0·26	0·69			
ClK	497	0·26	0·68			$\lambda_2 = 4382{\cdot}5$ X.E.
ClK	498	0·25	0·66			
ClK	499	0·27	0·66			

22. $(NH_4)_2SnCl_6$[1]).

10 g $SnCl_4$ + 5 g NH_4Cl. Weisse Kristalle.

Analyse: 0·1938 g Substanz 0·0797 g SnO_2 und 0·4540 g *AgCl*. *Sn*: gef. 32·39%, ber. 32·30%. *Cl*: gef. 57·95%, ber. 57·89%.

Röntgenuntersuchung:

				Mittel		
ClK	415	0·24	0·64	0·25;	0·66;	$\lambda_1 = 4389{\cdot}7$ X.E.
ClK	440	0·25	0·67			
ClK	460	0·26	0·65			$\lambda_2 = 4382{\cdot}7$ X.E.
ClK	469	0·26	0·67			
ClK	514	0·25	0·67			

23. $LiSbCl_6 \cdot 4H_2O$[2]).

5 g $SbCl_5$ werden in verdünnter *HCl* gelöst und nach Sättigung mit Chlor mit einer möglichst konzentrierten Lösung von 5 g *LiCl* gemischt. Nach Verdampfen auf dem Wasserbade bekommt man die weisse hygroskopische Verbindung, die im Exsiccator aufbewahrt wird.

Analyse: 0·2062 g Substanz 0·0833 g Sb_2S_3; 0·1678 g Substanz 0·3524 g *AgCl*. *Sb*: gef. 28·85%, ber. 29·18%. *Cl*: gef. 51·95%, ber. 51·65%.

Röntgenuntersuchung:

				Mittel		
ClK	423	0·22	0·68	0·20;	0·59;	$\lambda_1 = 4390{\cdot}7$ X.E.
ClK	492	0·21	0·59			
ClK	515	0·18	0·58			$\lambda_2 = 4383{\cdot}9$ X.E.

24. $KSbCl_6 \cdot H_2O$[2]).

Wie 23. 10 g $SbCl_5$ + 2 g *KCl*. Weisse hygroskopische Kristalle.

Analyse: 0·1977 g Substanz 0·0845 g Sb_2S_3; 0·1812 g Substanz 0·3980 g *AgCl*. *Sb*: gef. 30·53%, ber. 30·81%. *Cl*: gef. 54·34%, ber. 54·54%.

Röntgenuntersuchung:

				Mittel		
ClK	427	0·16	0·56	0·16;	0·57;	$\lambda_1 = 4391{\cdot}3$ X.E.
ClK	449	0·15	0·57			$\lambda_2 = 4384{\cdot}3$ X.E.

---

[1]) Bolley, Lieb. Ann. **39**, 100. 1841. [2]) Weinland und Feige, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 244. 1903.

25. K_2PtCl_6.

Käuflich, reinst.

Röntgenuntersuchung:

ClK	188	0·19	0·76		$\lambda_1 = 4390{\cdot}9$ X.E.
ClK	215	0·18	0·77	0·18; 0·76;	
ClK	225	0·18	0·76		$\lambda_2 = 4381{\cdot}0$ X.E.

Zusammenfassung.

Es wird das *K*-Röntgenabsorptionsspektrum des Chlors in 25 verschiedenen festen Chlorosalzen von 13 verschiedenen Typen beschrieben und deren Wellenlängenwerte angegeben.

Von den untersuchten Verbindungen geben alle, mit Ausnahme der Zinkverbindungen, zwei gut getrennte Kanten von etwa demselben Typus, wie früher für nicht-ionogen gebundene Chloratome gefunden ist.

Die Wellenlängen dieser Kanten stimmen im allgemeinen gut mit denjenigen der einfachen Schwermetallchloride überein.

Die Annahme eines komplexen Ions ($MeCl_x$) mit nicht-polarer Bindung wird wahrscheinlich gemacht[1]).

---

[1]) Sowohl in instrumenteller wie ökonomischer Hinsicht ist die vorliegende Untersuchung von den Herren Prof. Dr. M. Siegbahn und Prof. Dr. L. Ramberg, Upsala, sowie von der Nobelstiftung der Kungl. Sv. Vetenskaps Akad. unterstützt worden, wofür ich auch hier meinen ergebensten Dank sage. Für das Entgegenkommen, das mir Herr Direktor W. Kugelberg der Akkumulatorenfabrik A. B. Tudor, Stockholm, bei der Anschaffung einer grösseren Akkumulatorenbatterie zeigte, bezeuge ich auch hier meinen Dank. Otto Stelling.

Lund, Chemisches Institut der Universität.
Januar 1930.

Einige Bemerkungen über Energieaustausch innerhalb Molekülen und zwischen Molekülen bei Zusammenstoss.

Von

Oscar Knefler Rice[1].

(Eingegangen am 1. 2. 30.)

Die Reaktionsgeschwindigkeiten von mehreren Äthern und von Propionaldehyd, die sich im Gaszustand monomolekular zersetzen, nehmen schon bei höheren Drucken ab, als man erwarten würde. Dies bedeutet, dass die Aktivierungsgeschwindigkeit durch Stösse nicht so gross ist, wie man für solche komplizierte Moleküle erwarten würde. Es sieht aus, als ob der Energieaustausch innerhalb des Moleküls behindert ist (so dass es wie ein kleineres Molekül wirkt), oder als ob der Energieaustausch zwischen den Molekülen beim Zusammenstoss relativ klein ist. Die Tatsache, dass Wasserstoff beinahe dieselbe Aktivierungswirksamkeit hat, wie die organischen Moleküle selbst, spricht für die erste Möglichkeit. Es werden einige theoretische Betrachtungen über den Energieaustausch angestellt. Auch wird folgendes gezeigt: Wenn die erste Möglichkeit die richtige ist, so müsste man erwarten, dass die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit bei hohem Druck unabhängig von dem Druck sein würde, um bei etwas geringeren Drucken abzunehmen und wiederum bei noch niedrigeren Drucken einen kleineren, aber wieder konstanten Wert anzunehmen.

Die Theorie der monomolekularen Zersetzung komplizierter Moleküle im Gaszustand nimmt an, dass die Desaktivierungsgeschwindigkeit gleich dem Produkt des Bruchteils aktivierter Moleküle und der Zahl der Zusammenstösse pro Molekül pro Zeiteinheit gegeben ist. Diese Betrachtung fusst auf der Annahme, dass Desaktivierung bei jedem Zusammenstoss eines aktivierten Moleküls mit einem inaktivierten Molekül stattfindet. Durch Benutzung des Prinzips mikroskopischer Reversibilität findet man, dass die Aktivierungsgeschwindigkeit durch das Produkt des Gleichgewichtsbruchteils aktivierter Moleküle und der Zahl der Zusammenstösse gegeben ist[2]). Bei hohen Drucken, wo die Aktivierungsgeschwindigkeit viel grösser als die Reaktionsgeschwindigkeit ist, ist die Zersetzung eines Gases aus grossen organischen Molekülen gewöhnlich durch eine Gleichung erster Ord-

[1]) Oscar Knefler Rice, National Research Fellow (U.S.A.). [2]) Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. (A) **113**, 230. 1926. Rice und Ramsperger, J. Am. chem. Soc. **49**, 1619. 1926. Wie gewöhnlich in diesen Fällen nehmen wir an, dass gaskinetische Querschnitte in Frage kommen, weil es sich um blosse Kernschwingungen handelt. Siehe aber Kallmann und London, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 239. 1929 (Äther z. B. haben Dipolmomente).

nung[1]) gegeben, d. h. die spezifische Geschwindigkeit ist unabhängig vom Druck. Wenn der Druck abnimmt, nimmt die relative Aktivierungsgeschwindigkeit auch ab, so dass die Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten aktivierten Moleküle nicht genügt, um die Reaktionsgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten; diese wird also kleiner. Man kann die Grössenordnung des Bruchteils von Molekülen, der sich im aktivierten Zustand befindet, schätzen, und zwar hängt dieser von der Kompliziertheit des Moleküls ab. Im allgemeinen gilt der Satz: Je grösser das Molekül, desto grösser die Wahrscheinlichkeit, dass es viel Energie enthält. Man kann auch in bekannter Weise die Zahl der Zusammenstösse finden. Den Druck, unter welchem die Geschwindigkeitskonstante abzunehmen beginnt, kann man also berechnen.

Vergleicht man diese Rechnung mit den Experimenten im Falle von Azomethan, so findet man, dass die Abnahme annähernd bei dem erwarteten Druck stattfindet[2]). In diesem Falle ist also die Berechnung der Aktivierungsgeschwindigkeit wahrscheinlich korrekt. Demgegenüber fällt in anderen Fällen, die von HINSHELWOOD und seinen Mitarbeitern untersucht worden sind[3]), die Reaktionsgeschwindigkeit schon bei viel höheren Drucken ab als den erwarteten. Diese Tatsache muss folgendes bedeuten: Entweder trifft es nicht zu, dass bei jedem Zusammenstoss eines aktivierten Moleküls Desaktivierung (mit entsprechenden Aktivierung) stattfindet, oder die Berechnung des Bruchteils aktivierter Moleküle ist nicht richtig.

Wir wollen jetzt die Einzelheiten der Berechnung dieses Bruchteils erörtern. In der obigen Auffassung haben wir ganz summarisch von einer Art aktivierter Moleküle gesprochen. Wenn man jedoch alle Einzelheiten betrachten will, muss man sich an die Tatsache erinnern, dass aktivierte Moleküle verschiedener Energie möglich sein werden, und dass die Reaktionsgeschwindigkeit immer grösser sein wird, je grösser die Energie des Moleküls ist. Für den gegenwärtigen Zweck ist es aber zulässig, dass man sowohl alle aktivierten Moleküle als gleich betrachten, als auch ein klassisches Modell des Moleküls anwenden kann. Wir nehmen also an, dass die Energie als eine Summe

---

1) Wir richten uns nach TOLMAN (Statistical Mechanics, Chemical Catalog Co. New York 1927), indem wir zwischen den Ausdrücken „erster Ordnung" (first order) und „monomolekular" unterscheiden. 2) RICE, Pr. Nat. Acad. Washington **14**, 118. 1928. KASSEL, J. physical Chem. **32**, 1065. 1928. 3) HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **113**, 221. 1926. (A) **114**, 84. 1927. HINSHELWOOD und ASKEY, Pr. Roy. Soc. (A) **115**, 215. 1927. GLASS und HINSHELWOOD, J. chem. Soc. London **1929**, 1804.

von „Quadratgliedern" (Quadrate der Koordinaten und Impulse) ausgedrückt werden kann[1]). Man berechnet dann den Gleichgewichtsbruchteil der aktivierten Moleküle (Energie grösser als ein gewisser Wert ε_0). Dieser hängt auch von der Zahl n der Quadratglieder ab und ist $\left(\varepsilon_0 \gg \frac{nkT}{2}\right)$[2])

$$W = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)^{\frac{n-2}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}; \tag{1}$$

k ist die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur und Γ bezeichnet die gewöhnliche Γ-Funktion. Gewöhnlich definiert man als Aktivierungsenergie $Q = \varepsilon_0 - \frac{n-2}{2} k T$. So findet man

$$W = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(\frac{Q}{kT} + \frac{n-2}{2}\right)^{\frac{n-2}{2}} e^{-\frac{Q}{kT} - \frac{n-2}{2}}, \tag{2}$$

was man benutzen könnte, wenn man n kennen würde.

Hinshelwood kehrt die obigen Betrachtungen um. Er nimmt an, dass Desaktivierung bei jedem Zusammenstoss stattfindet und findet den Betrag von W und daher auch n durch Berechnung aus dem Druck, bei welchem die Geschwindigkeit abnimmt. So findet er für n folgendes: Propionaldehyd 13, Äthyläther 8, Methyläther 11, Methyläthyläther 9, Methylpropyläther 12[3]).

Diese Beträge stimmen nicht mit den erwarteten überein. Diese grossen Moleküle sollten grössere n haben[4]). n für Azomethan[5]) ist 25, und n für Methylisopropyldiimid[5]) ist 33. Trotzdem ist Azomethan

[1]) Man sollte die Zahl der Quadratglieder aus der Zahl der Atome berechnen können, aber man gebraucht eine kleinere Zahl, weil das Molekül wirklich nicht klassisch wirkt. Siehe Rice, C. r. Réunion Internat. Chim. Phys., S. 304. Paris 1928.
[2]) Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. (A) **113**, 230. 1926. [3]) Diese Werte sind als maximale zu betrachten, denn in keinem Falle wurde die wirkliche Geschwindigkeit für hohe Drucke erreicht. Es ist nicht zu erwarten, dass diese Werte wesentlich verändert werden würden, wenn die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Energie in Betracht käme. Siehe z. B. Rice und Ramsperger, loc. cit., S. 1627, ausserdem auch J. Am. chem. Soc. **50**, 619. 1928. [4]) Rice und Ramsperger, loc. cit., **50**, S. 619. Für weitere Einzelheiten über die Bedeutung von n und seine Grösse siehe Rice (C. r. Réunion Internat. Chim. Phys., S. 304. Paris 1928). Es ist nicht zu erwarten, wie schon bemerkt, dass Hinshelwood einen ebenso grossen Betrag von n finden sollte, wenn das Molekül wirklich klassisch wirken würde; immerhin sollten sie grösser sein, als tatsächlich gefunden wurde.
[5]) Rice und Ramsperger, loc. cit., **50**, S. 618. Ramsperger, J. Am. chem. Soc. **51**, 2134. 1929. Eine genauere (aber noch klassische) Formel wurde in diesen Fällen

nicht komplizierter als das einfachste der von HINSHELWOOD untersuchten Moleküle. Wenn wir W als Funktion von n als $W(n)$ bezeichnen und annehmen, dass $\frac{Q}{kT}$ die ganz gewöhnliche Grösse 35 hat, so finden wir folgende Verhältnisse:

$$W(8):W(12):W(24):W(36) = 1:12\cdot5:1760:37000.$$

So sieht man, dass die experimentelle Reaktionsgeschwindigkeit in vielen Fällen viel geringer ist, als die theoretische. RAMSPERGER und der Verfasser[1]) haben diese Schwierigkeit zu beseitigen versucht, indem sie die Vermutung aufstellten, dass es im Molekül eine Bindung gibt, welche die Energie nicht gut überträgt. Wenn dies der Fall wäre, würde das Molekül abgeteilt sein, und ein Teil könnte wie ein kleineres Molekül wirken. Man weiss aber sicher nur, dass die von HINSHELWOOD untersuchten Moleküle sich anders verhalten als Azomethan. Man muss andere Beweise suchen, wenn man unterscheiden will, ob man es mit einer Eigenschaft der Moleküle oder mit einer Eigenschaft der Zusammenstösse zu tun hat. In dieser Mitteilung werden einige Betrachtungen angestellt, die vielleicht zur Klärung der Frage beitragen können.

HINSHELWOOD und seine Mitarbeiter[2]) haben gefunden, dass Wasserstoff die Eigenschaft hat, die Geschwindigkeit im Falle von Äthern und von Propionaldehyd bis zu ihrer Hochdruckgrösse zu steigern, und zwar ist der Wasserstoff ungefähr so wirksam wie der organische Stoff selbst, d. h. die spezifische Geschwindigkeit hängt nur von dem gesamten Druck und nicht von den Teildrucken ab. Dies würde man annähernd erwarten, wenn die Desaktivierungswahrscheinlichkeit beim Zusammenstoss mit Wasserstoff ebenso gross wäre, wie beim Zusammenstoss mit einem organischen Molekül[3]).

---

angewandt. Bei Methylisopropyldiimid ist n beinahe, aber nicht ganz so gross wie man erwartete.

[1]) RICE und RAMSPERGER, loc. cit., **50**, S. 619. [2]) HINSHELWOOD und Mitarbeiter, loc. cit. Auch HINSHELWOOD und ASKEY, Pr. Roy. Soc. (A) **116**, 163. 1927. [3]) Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass die Desaktivierungsausbeute von der Grössenordnung 1 sein würde, wenn ein Wasserstoffmolekül in statistisches Gleichgewicht mit einem organischen Molekül während eines Zusammenstosses kommt. Dies beschreibt natürlich das durchschnittliche Ergebnis eines Zusammenstosses. A fortiori geschieht es, wenn ein Zusammenstoss zwischen zwei organischen Molekülen stattfindet (RICE und KASSEL, siehe RICE, C. r. Réunion Internat. Chim. Phys., S. 314. Paris 1928). In diesen Betrachtungen wurde angenommen, dass das organische Molekül wirklich wie ein kleineres wirkt. Dies ist natürlich nicht wichtig für unseren

Wir nannten im vorletzten Paragraph fünf Fälle, in welchen wir annehmen müssen, entweder 1. dass die Desaktivierungsausbeute 1 ist und innerhalb des Moleküls etwas wirkt, das das Molekül zwingt, wie ein einfacheres Molekül zu erscheinen, oder 2. dass die Desaktivierungsausbeute [die dann etwa zwischen $^1/_{150}$ und $^1/_{25000}$ für die verschiedenen organischen Stoffe variieren würde[1])], doch immer beinahe dieselbe ist, wenn der Zusammenstoss mit einem zweiten Molekül derselben Art oder mit einem so verschiedenen Molekül wie Wasserstoff stattfindet. Die Unwahrscheinlichkeit der zweiten Möglichkeit lässt uns glauben, dass die Desaktivierungsausbeute wirklich annähernd 1 ist, und dass die beschriebenen Erscheinungen wirklich nicht aus einer Eigenschaft der Zusammenstösse, sondern aus einer Eigenschaft der Moleküle folgen.

Einige Bemerkungen sind über die Experimente, auf denen dieser Schluss basiert, zu machen. Erstens wollen wir beachten, dass andere nicht reagierende Gase meistens nicht wie Wasserstoff[2]) wirken. Diese Tatsache entkräftet natürlich den Beweisgrund etwas. Doch ist in allen diesen Fällen die Aktivierungswirkung schwächer; wenn irgendein nicht-reagierendes Gas eine grössere Aktivierungswirkung hätte, dann müsste die Vermutung ungültig sein, dass jeder Zusammenstoss mit Wasserstoff oder einem anderen organischen Molekül Aktivierung als Ergebnis hat. Zweitens würde der Beweis durchschlagender sein,

---

gegenwärtigen Zweck, weil es in einer der Möglichkeiten, welche wir unterscheiden wollen, schon enthalten ist. Aber die Annahme des statistischen Gleichgewichts ist wichtig und vielleicht nicht erfüllt. Es würde aber genügen anzunehmen, dass der Wasserstoff bloss mit denjenigen Oszillatoren des Moleküls, welche es wirklich berührte, im statistischen Gleichgewicht ist. Selbst dies ist wahrscheinlich nicht erfüllt, wie wir sehen werden, aber es kann als Ausgangspunkt gebraucht werden und unser Problem besteht darin, zu untersuchen, ob sich ein gutes Resultat ergibt.

[1]) Berechnet aus dem gerechneten und dem erwarteten Betrag von n. Der erwartete Betrag ist vielleicht halb so gross, als wenn das Molekül nicht gequantelt wäre. Wir kennen die Bruchteile von aktivierten Molekülen, die mit dem gerechneten oder mit dem erwarteten Betrag von n korrespondieren. Wenn die wirkliche Ursache des Reaktionsgeschwindigkeitsabfallens eine kleine Desaktivierungsausbeute ist, so muss natürlich diese Ausbeute gleich dem Verhältnis dieser Bruchteile sein. [2]) Hinshelwood und Mitarbeiter, loc. cit. Es ist besonders merkwürdig, dass die Wirksamkeit von einigen anderen organischen Molekülen nicht gross ist. Man könnte erwarten, dass Moleküle wie CO vielleicht nicht so gut auf die äusseren Wasserstoffatome des organischen Moleküls wirken würden. Siehe auch die überraschenden Ergebnisse von Heckert und Mack (J. Am. chem. Soc. 51, 2706. 1929).

wenn für alle Fälle Versuche unter besonderen Wasserstoffdrucken vorliegen würden. Solche Versuche sind aber, selbst bei mässig niedrigen Drucken, nicht gemacht worden, ausser in dem Falle des Methyläthers. Da es aber ziemlich sicher ist, dass die wirkliche Hochdruckgeschwindigkeitskonstante niemals erreicht wurde, so sollten die Geschwindigkeiten bei den angewandten Wasserstoffdrucken die höchste bisher beobachtete Geschwindigkeit übersteigen, falls Wasserstoff eine vergleichsweise sehr grosse Aktivierungswirksamkeit hätte. Dieses Argument ist indessen nicht sehr sicher, so dass Versuche über diese Frage, sowie auch über die Wirkung anderer Gase sehr wertvoll sein dürften.

Zu diesen Bemerkungen kann man einige theoretische Betrachtungen hinzunehmen, bei denen es sich um die relativen Wahrscheinlichkeiten von Energieaustausch innerhalb eines Moleküls und zwischen Molekülen beim Zusammenstoss handelt. Man kann allgemein erwarten, wie von Polanyi und Wigner[1]) bemerkt, dass die Kräfte zwischen zwei zusammenstossenden Molekülen etwas geringer sein werden, als die innerhalb eines einzigen Moleküls wirkenden. Das tritt aber besonders im Falle der anziehenden Kräfte ein; die abstossenden müssen immer gross genug sein, um die Bewegung der zusammenstossenden Moleküle stark ändern zu können. So kann ich nicht mit Polanyi und Wigner übereinstimmen, dass der Fall ähnlich ist, wenn man eine schwache Bindung innerhalb eines Moleküls hat, und dass beim Zusammenstoss immer nur ein schwacher Energieaustausch stattfinden muss. Doch sollte man nicht erwarten, dass eine grosse Diskrepanz zwischen dem Austausch beim Zusammenstoss und innerhalb des Moleküls existieren sollte in der Richtung, dass der erste viel wirksamer sei. Das Folgende zeigt, welche grosse Diskrepanz unsere früheren Betrachtungen verlangen. Wenn wirklich ein Molekül abgeteilt ist, so ist ein Übergang von Energie von einem Teil nach einem anderen hinsichtlich der Aktivierung oder Desaktivierung so gut wie ein Zusammenstoss; die Geschwindigkeit dieses Prozesses pro Molekül hängt aber natürlich nicht von dem Druck ab. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kann daher bei abnehmendem Druck wegen dieser konstanten Quelle der Aktivierung und Desaktivierung nicht unter einen gewissen Betrag fallen; jedenfalls ist dies der Fall, bis der Druck so gering ist, dass die Zahl der Moleküle, in

[1]) Polanyi und Wigner, Z. physikal. Chem. (A) Haber-Band, S. 445. 1928.

welcher das ganze Molekül und nicht nur ein Teil davon die nötige Energie besitzt, anfängt abzufallen. So würde man bei höheren Drucken eine Reaktion erster Ordnung finden, bei etwas niedrigeren Drucken dann ein Übergangsgebiet, worin die Geschwindigkeitskonstante abfällt, dann eine zweite Reaktion erster Ordnung und endlich ein weiteres Abfallen. Wäre das Molekül in mehr als zwei Teile abgeteilt, so könnte diese Reihe mehrere Male hintereinander bestehen. Da die von HINSHELWOOD untersuchten Reaktionen bei Drucken von ungefähr 20 mm kaum eine Anzeige der zweiten Reaktion erster Ordnung geben, können wir daraus schliessen, dass die Innenaktivierung nicht ebenso wirkungsvoll ist, wie die Stossaktivierung bei einem Druck von etwa 10 mm. Bei 10 mm ist die mittlere freie Weglänge im Gas grössenordnungsmässig $3 \cdot 10^{-4}$ cm; also läuft das Molekül frei ungefähr (wahrscheinlich mehr als) 10000 mal so lang als es im Zusammenstoss bleibt. Trotzdem ist der Zusammenstoss wirksamer als Aktivierungsmittel und also als Desaktivierungsmittel, als der Übergang der Energie von Teil zu Teil innerhalb des Moleküls, und das ist wenig glaubhaft. Daher meine ich, dass wir die Idee fallen lassen müssen, dass es innerhalb des Moleküls eine Bindung gibt, über welche die Energie nicht gehen kann.

Dennoch scheint es möglich, dass die scheinbare Kleinheit des Moleküls ihren Ursprung innerhalb des Moleküls findet. Sie würde sich dann folgendermassen erklären lassen. Die wirklichen Schwingungsfrequenzen des Moleküls sind mit sehr komplizierten Arten von Oszillationen, den sogenannten Normalschwingungen, vereinigt, die zu der Zersetzung des Moleküls nur indirekte Beziehung haben[1]). Es ist möglich, dass einige Normalschwingungen nicht wirksam sind in bezug auf das Erfassen der notwendigen Energie (auch mit Bewegung in richtiger Richtung) seitens der besonderen Bindung des Moleküls, das sich spaltet. DENNISON[2]) z. B. findet in seiner Analyse des Methans, dass in einer der Normalschwingungen die Wasserstoffteilchen längs einer Kugeloberfläche sich bewegen. Wenn eine Dissoziation in diesem Falle stattfinden könnte, aber nur dann stattfinden würde, wenn ein Wasserstoffteilchen die notwendige Energie in Richtung der Verbindungslinie mit dem Kohlenstoff hätte, so wäre es unwahrscheinlich, dass dieser Vibrationsmodus eine grosse Wirkung auf die Re-

[1]) Ein wirkliches Molekül kann nur approximativ in solche Normalschwingungen analysiert werden, weil die Oszillatoren nicht rein harmonisch sind.

[2]) DENNISON, Astrophys. J. **62**, 84. 1925.

aktion haben könnte. Das Vorerwähnte ist natürlich nur als Hypothese anzunehmen, und es ist wahrscheinlich, dass es ganz unmöglich ist, Einzelheiten auszuarbeiten.

Aber vielleicht gibt es andere Möglichkeiten, die Tatsachen zu erklären. Z. B. vermutet man, dass eine Desaktivierung beim Zusammenstoss nur dann stattfinden kann, wenn die Energie in einem ziemlich kleinen Teil des Moleküls gesammelt wird (nämlich in einem Teil, der so gross ist, dass HINSHELWOODS Betrag für n herauskommen würde). Wenn dies jetzt gleichmässig der Fall wäre beim Zusammenstoss Wasserstoff—organisches Molekül und wie bei einem organisches Molekül—organisches Molekül, so würden die Tatsachen verständlich sein.

Der vorletzte Paragraph enthält nun einen Vorschlag, den man experimentell prüfen könnte, um vielleicht wenigstens zwischen den beiden oben erwähnten Möglichkeiten zu unterscheiden. Der Vorschlag lautet, dass eine Reaktion mehrere Gebiete von Reaktionen erster Ordnung haben kann. Dies sieht so aus, als sei es im Widerspruch zu der Idee, dass das Molekül besondere Arten der Schwingungen hat; in dem wirklichen Molekül mit unharmonischen Oszillatoren aber ist es unwahrscheinlich (wie schon in einer Fussnote erwähnt), dass diese vollkommen separierbar sein könnten. KASSEL[1]) hat früher auf die Möglichkeit hingewiesen, dass mit abnehmenden Drucken eine Reaktion zuerst nach zweiter Ordnung, dann nach erster, dann wieder nach zweiter verlaufen sollte. Es ist zu beachten, dass dies wirklich ein besonderer Fall von unserem Vorschlag ist, worin die Zahl der effektiven Quadratglieder (n wie von HINSHELWOOD berechnet) sehr klein ist. Bei gewöhnlichen Drucken ist die bei hohem Druck monomolekulare Reaktion in dem KASSELschen Fall schon in ihrem Zustand zweiter Ordnung; der beobachtete Zustand erster Ordnung ist dann schon der zweite seiner Art. Jede Prüfung der KASSELschen Theorie muss auch als eine Prüfung des vorstehenden Vorschlags angesehen werden.

Ich bin den Herren HEISENBERG, POLANYI und WIGNER für fördernde Ratschläge dankbar.

[1]) KASSEL, J. Am. chem. Soc. **50**, 1344. 1928.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität.

Zum Mechanismus der Ionenleitung in „gutleitenden“ festen Verbindungen.

Von

W. Jost.

(Eingegangen am 2. 2. 30.)

Entgegnung auf die „Bemerkungen“ von A. SMEKAL.

Unter obigem Titel hatte vor einiger Zeit A. SMEKAL[1]) eine Arbeit publiziert, zu der ich ausführlicher Stellung genommen habe[2]). Hierauf sind „Bemerkungen“ von SMEKAL erschienen[3]), die mir dem wahren Sachverhalt keineswegs gerecht zu werden scheinen. Ich sehe mich daher zur Publikation folgender abschliessender Feststellungen gezwungen.

SMEKAL beanstandet es in der Einleitung, dass man an seinen theoretischen Vorstellungen Kritik übe, da es sich um keine abgeschlossene Theorie handle; zudem sei meine Kritik unzutreffend.

Nachdem er sich in einer Reihe von Arbeiten mit dem Leitfähigkeitsmechanismus fester Salze auseinandergesetzt hat, wobei immer wieder betont wurde, dass die Theorie in allen erreichbaren Einzelheiten mit der Erfahrung in Übereinstimmung sei, liegt kein Grund vor, dass man seine theoretischen Vorstellungen nur als vorläufigen Versuch wertet und darum von einer Kritik absieht.

Zu Punkt 1 und 2 der Entgegnung von SMEKAL.

Diese Bemerkung ändert nichts an der Tatsache, dass in der von mir zitierten Arbeit[4]) dem *β-AgJ* ausschliesslich, dem *AgCl* und *AgBr* überwiegend Lockerionenleitung zugeschrieben wurde, und dass SMEKAL diese Ansicht erst in dem Augenblick aufgab, als sich herausgestellt hatte, dass sich dann die Ionen mit Lichtgeschwindigkeit bewegen würden[5]). Dass nach SMEKALS neuer Deutung bei tiefen Temperaturen auch noch ein Beitrag der Lockerionen zur Leitfähigkeit vorhanden sein soll, steht zu den vorliegenden Betrachtungen in keinerlei Beziehung.

---

[1]) A. SMEKAL, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 60. 1929. [2]) W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 88. 1929. [3]) A. SMEKAL, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 103. 1929. [4]) A. SMEKAL, Z. techn. Phys. **8**, 561. 1927. [5]) Vgl. hierzu insbesondere A. SMEKAL, Wien. Anz. vom 3. Mai 1928, Nr. 11, besonders Anm. 2 auf der dritten Seite.

Zu Punkt 3. Wenn man von einer gewissen Zahl beweglicher Ionen redet, so ist es immer sinnvoll, diesen eine gewisse Beweglichkeit zuzuordnen, die als Proportionalitätsfaktor zwischen mittlerer Zusatzgeschwindigkeit in Richtung des Feldes und Feldstärke definiert ist. Diese Beweglichkeit könnte natürlich eventuell mit der Feldstärke variieren.

Auch SMEKAL hat in seinen früheren Arbeiten, sofern überhaupt die Bedeutung der Konstanten in der Leitfähigkeitsformel diskutiert war, zuletzt noch[1]) ganz kürzlich die Trennung zwischen Dissoziationsgrad und Beweglichkeit zugelassen.

Zu Punkt 4, 5 und 6. SMEKAL hält also nicht nur die Behauptung aufrecht, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen grösser sein kann als die von Elektronen in Metallen, sondern erörtert nun sogar einen Mechanismus, bei dem die obere Grenze der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen über 100fach grösser sein soll als die von Elektronen. Über die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme mag der Leser entscheiden.

Zur Deutung der Erscheinungen wird postuliert, dass die Fortbewegung der Ionen durch „Quantensprünge" erfolge, ohne dass die notwendigen quantitativen Daten unabhängig theoretisch vorausgesagt werden könnten. Um zu zeigen, dass sich Ionen mit Geschwindigkeiten von 10^5 cm/sec bewegen können, bedarf es nicht der Einführung des Begriffs „Quantensprünge"; denn das ist ja nur wenig mehr als die thermische Molekulargeschwindigkeit. Die Schwierigkeit liegt vielmehr darin, dass alle beweglichen Ionen schon bei sehr kleinen Feldstärken sich ausschliesslich in Richtung des Feldes bewegen müssten. Das ist sehr unwahrscheinlich, da der Gewinn eines Ions an potentieller Energie, wenn es in Richtung des Feldes um einen Gitterabstand springt, normalerweise extrem klein ist gegen dessen mittlere thermische Energie.

Zudem zeigen unter Zugrundelegung eines entsprechenden klassischen Modells durchgeführte Rechnungen von BRAUNBEK[2]), dass man so die Leitfähigkeit um das 10^6fache zu klein erhält; eben weil der Überschuss der in Richtung des Feldes springenden Ionen über die in entgegengesetzter Richtung springenden sehr klein ist.

Die Unhaltbarkeit der neuen Vorstellungen SMEKALS sieht man sofort, wenn man die Geschwindigkeit der Selbstdiffusion berechnet.

[1]) A. SMEKAL, Z. angew. Ch. 42, 492. 1929. [2]) W. BRAUNBEK, Z. Physik 44, 684. 1927.

Das ist vermittels der Angaben SMEKALs ohne jede weitere spezielle Vorstellung möglich. H. BRAUNE[1]) hat für ein Modell, das ganz dem SMEKALschen entspricht, nur dass das Wort „Quantensprünge" fehlt, die Selbstdiffusion berechnet. Man erhält

$$D = \frac{d^2}{6\tau},$$

wo d den Gitterabstand bedeutet, τ die Zeit, während der ein Ion einmal springt. Es ist nach SMEKAL zu setzen: $d \sim 10^{-8}$ cm, $\tau \sim 10^{-13}$ sec; das gibt, da nach SMEKAL in „Lockerionenleitern" nur der Bruchteil $10^{-6}\, e^{-\frac{E}{kT}}$ aller Ionen beweglich ist,

$$D = \frac{10^{-16}}{6 \cdot 10^{-13}} \cdot 10^{-6} e^{-\frac{E}{kT}}\ \mathrm{cm^2/sec^{-1}}$$

$$D \sim 10^{-5} e^{-\frac{E}{kT}}\ \mathrm{cm^2/Tag^{-1}},$$

während sich experimentell direkt, sowie aus der Leitfähigkeit für „Lockerionenleiter" (speziell für α-AgJ) ergibt:

$$D \sim 10 \cdot e^{-\frac{E}{kT}}\ \mathrm{cm^2/Tag^{-1}}.$$

Der Ansatz von SMEKAL liefert also nicht nur die Selbstdiffusion um sechs Zehnerpotenzen zu klein, sondern führt auch nicht auf die EINSTEINsche Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Diffusion, welche andere Theorien, wie z. B. die BRAUNBEKsche, automatisch ergeben.

Eine Ionenbeweglichkeit von 10^3 cm/sec^{-1} bietet also nach wie vor unüberwindliche Schwierigkeiten.

Zu Punkt 7. SMEKAL schreibt: „Herr JOST verneint die gleichzeitige Existenz eines makroskopisch-linearen Spannungsabfalls im polarisierten festen Ionenleiter und einer Raumladung von ortsfesten Ionen eines bestimmten Vorzeichens, obgleich beide experimentell festgestellt sind" (Sperrungen von mir).

Tatsächlich lautet die von mir bestrittene und wörtlich zitierte Aussage SMEKALS[2]): „die Dichte der Raumladung ist annähernd überall die gleiche (von mir gesperrt) und daher bleibt der Spannungsabfall ein linearer wie beobachtet." Und das widerspricht der POISSONschen Gleichung, die im Falle gleichmässig verteilter Raumladung lautet:

$$\Delta\varphi = \text{const},$$

[1]) H. BRAUNE, Z. physikal. Ch. **110**, 147. 1924. [2]) A. SMEKAL, Z. Physik **56**, 579. 1929.

was einen linearen Potentialabfall nur liefern kann, wenn const = 0, d. h. also, wenn keine Raumladung vorhanden ist.

Ein linearer Potentialabfall hat vielmehr bekanntlich seine Ursache in einer Polarisation des Dielektrikums.

Nur nebenbei sei darauf hingewiesen, dass es sachlich unzutreffend ist, dass die Raumladung experimentell nachgewiesen sei; experimentell ist lediglich der Potentialverlauf bestimmt worden.

Eine Raumladung, die durch einen Ionenstrom entgegengesetzten Vorzeichens kompensiert wird, ist aber keine Raumladung, vermag auch das beobachtete Gegenfeld nicht zu erklären.

Die aus dem Vorliegen einer Raumladung gezogenen Schlüsse sind aber hinfällig, wenn das Gegenfeld durch eine Polarisation des Dielektrikums bedingt ist [also die Schlüsse auf eine Ablösung der Ionen durch das Feld[1])].

Zu Punkt 8. SMEKAL kann den Widerspruch seiner Theorie der Gitterionenleitung mit der Thermodynamik nur dadurch beseitigen, dass er die Anwendbarkeit der Thermodynamik bestreitet. Selbstverständlich sind für die Anwendung der Thermodynamik auf Gleichgewichtszustände in festen Körpern die nach SMEKAL notwendigen Voraussetzungen überflüssig, dass nämlich quasimakroskopische Lockerstellen vorhanden seien. Und dass es sich um thermodynamische Gleichgewichtszustände handelt, sieht man daraus, dass die Leitfähigkeit im Gebiet der Gitterionenleitung weitgehend von äusseren Einflüssen unabhängig, lediglich eine Funktion der Temperatur ist.

Schwankungserscheinungen spielen zwar bei einzelnen mikroskopischen Bereichen eine Rolle, nicht aber bei einer grossen Zahl mikroskopischer Bereiche. Deren mittleres, bisher einzig der Beobachtung zugängliches Verhalten ist durch die Thermodynamik bestimmt.

Die SMEKALsche Theorie der Gitterionenleitung ist aber nicht nur aus theoretisch-thermodynamischen Gesichtspunkten abzulehnen, sondern sie ist neuerdings auch direkt experimentell widerlegt worden durch Versuche von v. HEVESY und W. SEITH[2]), deren Deutung ich vor kurzem gab[3]).

Zu Punkt 9. Einen Weg abgelöster Gitterionen an Lockerstellen von 1 cm Länge wird man für völlig ausgeschlossen halten müssen;

[1]) A. SMEKAL, Z. Physik **56**, 579. 1929. [2]) G. v. HEVESY und W. SEITH, Z. Physik **56**, 790. 1929. [3]) W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 210. 1929.

zudem ist die Einführung eines „Umwegfaktors" nicht möglich, da ja für die Leitfähigkeit nur die Bewegung in Richtung des Feldes in Frage kommt, was auch aus meinen von SMEKAL beanstandeten Überlegungen zu ersehen war.

Meine Überlegungen als unsicher hinzustellen, da sie auf BRAUNBEKS Rechnungen basieren, scheint mir nicht angängig, da diese Rechnungen nur eine obere Grenze der Gitterionenbeweglichkeit liefern sollen[1]), was zur Folge hätte, dass meine Rechnungen a fortiori richtig wären.

Zu Punkt 10. Dass es sich hier tatsächlich um Gleichgewichtsprobleme handelte, deren Beziehungen zu Absolutwerten von Beweglichkeiten nicht ersichtlich sind, sieht man an den von SMEKAL zitierten Beispielen *AgCl—NaCl* und *AgBr—NaBr*, über die lediglich Zustandsdiagramme, also auf Gleichgewichte bezügliche Angaben vorliegen.

Die Zufälligkeit der von SMEKAL erwähnten Beziehungen sieht man, wenn man z. B. das Salzpaar *KCl—RbCl* mit dem von SMEKAL angeführten Paar *KCl—NaCl* vergleicht; die Beweglichkeitsverhältnisse sind in beiden Fällen sicherlich die gleichen; *KCl—RbCl* sind bis zu Zimmertemperatur herab unbegrenzt mischbar, *NaCl—KCl* nicht.

Zu Punkt 11. Ein Materietransport auf dem von mir diskutierten Wege ist durchaus möglich. Man erreicht damit einfach eine Reihe von Einzelketten, bei denen die sonst mit einer Kettenvorstellung verbundenen Schwierigkeiten umgangen sind. Dabei würde sich natürlich auch eine Verschiebung der Fehlstellen im Kristall ergeben können. Als Fehlstellen genügt es, Stellen anzunehmen, wo etwa ein Ion aus dem Gitterverband entfernt ist. Dieser Vorgang hätte aber mit dem Wandern von „Lockerionen" an Grenzflächen nichts mehr zu tun.

Im übrigen möchte ich feststellen, dass ich dieses Bild nur eingeführt hatte, um zu zeigen, dass man die empirischen Leitfähigkeitsformeln auch noch anders deuten kann, als dies SMEKAL tut, dass dessen Überlegungen also keineswegs zwingend sind.

Zu Punkt 13. Über die abnormen Festigkeitseigenschaften des *α-AgJ* habe ich lediglich ausgesagt: „es ist ausserordentlich plastisch"[2]).

[1]) A. SMEKAL, Z. Physik **45**, 869. 1927; insbesondere Z. techn. Physik **8**, 568. 1927. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **6**, 95. 1929.

Dagegen wendet SMEKAL ein: „Im Gegensatz zur Behauptung abnormer Festigkeitseigenschaften des *α-AgJ* durch Herrn JOST, haben TUBANDT und E. LORENZ trotz besonderer Überprüfung keinen wesentlichen Unterschied gegenüber den anderen Silbersalzen finden können, worauf besonders hingewiesen wurde.“

Unmittelbar vorher sagte SMEKAL[1]): „Hiermit hängt auch die grosse Plastizität (von mir gesperrt) des *α-AgJ* zusammen, die von mehreren Autoren besonders hervorgehoben wird.“

Zudem ist mir der Hinweis auf TUBANDT und LORENZ nicht verständlich. Diese schreiben: „,... Chlorsilber, Bromsilber ... Diese Salze sind in reinem Zustand noch erheblich weniger plastisch als das reguläre Jodsilber“[2]). Jodsilber ist also nach TUBANDT und LORENZ wesentlich plastischer als *AgCl* und *AgBr*.

[Zum Verständnis sei bemerkt, dass es sich in der fraglichen Arbeit von TUBANDT darum gehandelt hatte nachzuweisen, dass das *α-AgJ* überhaupt ein fester Körper (nicht etwa eine kristalline Flüssigkeit) ist; es wurde festgestellt, dass es weniger plastisch ist als metallisches Natrium und gelber Phosphor; dass es wesentlich plastischer ist als andere Salze wurde nicht bestritten.]

In der genannten Arbeit findet sich auch noch folgender Satz[3]): „,... während die Kationen völlig freie Beweglichkeit erlangen, und so die Substanz zu einem ausgezeichneten Elektrizitätsleiter wird. (Das folgende von mir gesperrt.) Schon äusserlich kommt dies in der Plastizität der regulären Jodsilberkristalle zum Ausdruck“, der mit meiner, fast ebenso von SMEKAL unmittelbar vorher gebrachten, aber dann angegriffenen Äusserung inhaltlich identisch ist.

Zu Punkt 14. SMEKAL behauptet, es wäre historisch unrichtig, dass er an einen Platzwechsel ausschliesslich an Lockerstellen gedacht hätte.

Dass er diese Vorstellung nur versuchsweise eingeführt hatte[4]), ändert nichts daran, dass er sie eingeführt hatte, und dass auch eine selbst versuchsweise Einführung schon damals zu Widersprüchen führte. Und dass sie dem damals berücksichtigten Versuchsmaterial auch heute noch gerecht würde, besagt nur, dass entscheidende, da-

[1]) A. SMEKAL, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 67. 1929. [2]) Z. physikal. Ch. **87**, 531. 1914. [3]) TUBANDT und E. LORENZ, Z. physikal. Ch. **87**, 538. 1914. [4]) A. SMEKAL, Physikal. Z. **26**, 707. 1925.

mals schon vorliegende Versuche unberücksichtigt geblieben waren (die Versuche von BRAUNE).

Übrigens sagt SMEKAL an anderer Stelle: „Diesem äusseren Molekülaustausch gegenüber sind nach neueren Anschauungen Platzwechselvorgänge im Innern idealregelmässiger Kristallbereiche unmöglich“ [von mir gesperrt[1])].

Zu Punkt 15. SMEKAL zitiert als eine Äusserung von mir: „Nachdem er später aber sagt, dass ‚neben dem Gittervorgang gleichzeitig auch noch ein Platzwechsel auf Lockerstellen stattfindet‘, der ‚natürlich auf Grund dieser Versuche nicht bestritten werden kann‘.“

Tatsächlich lautete der Satz in meiner Arbeit: „Dass neben dem Gittervorgang gleichzeitig auch noch ein Platzwechsel auf Lockerstellen stattfindet, kann natürlich auf Grund dieser Versuche nicht bestritten werden.“ Ich hatte aber andere Argumente angeführt, auf Grund deren ein Lockerstellenmechanismus bestritten werden muss.

Der Sinn meiner ursprünglichen Aussage ist daher wesentlich anders als der des Zitats.

Zu Punkt 16. Dass zur Erklärung der vorliegenden Diffusionsversuche die Voraussetzung nicht erforderlich sei, der Konzentrationsausgleich in die Gitterblöcke müsse schnell erfolgen gegenüber dem Konzentrationsausgleich über makroskopische Strecken, ist unrichtig. Bei gleich schnellem Konzentrationsausgleich würde zwar die Zeit für die Homogenisierung noch grössenordnungsmässig richtig herauskommen können, die makroskopische Konzentrationsverteilung wäre aber nicht mehr die beobachtete, dem FICKschen Diffusionsgesetz entsprechende.

Zudem hat SMEKAL meine quantitativen Rechnungen unberücksichtigt gelassen. Ich war[2]) auf Grund der SMEKALschen Theorie zu den beiden miteinander unverträglichen Ungleichungen für den Anteil der Gitterionen an der Leitfähigkeit bei α-AgJ gekommen:

$$k_{g(417^\circ)} < 10^{-8} \tag{1}$$

$$k_{g(417^\circ)} \gg 10^{-6}. \tag{2}$$

Bei Aufgabe der Voraussetzung schnellen Konzentrationsausgleichs in die Gitterblöcke stände in der zweiten Gleichung das Gleichheitszeichen an Stelle des Ungleichheitszeichens, was immer noch mit (1) im Widerspruch steht.

[1]) A. SMEKAL, Handbuch der Physik, Bd. 9, Kap. 3, S. 237. [2]) Loc. cit., Anm. S. 96 bis 97.

Das Resultat meiner Überlegungen bleibt also auf jeden Fall ungeändert.

Zu Punkt 20. Wäre, wie das SMEKAL behauptet, die Ablösearbeit von „Kantenionen“ 10- bis 15mal kleiner als die von Flächenionen, so wären *Ag*-Ionen enthaltende Kanten beim *α-AgJ* überhaupt nicht stabil; die Kantenionen müssten nach Stellen festerer Bindung abwandern, wozu infolge der extrem hohen, nach SMEKAL vorhandenen Beweglichkeiten ohne weiteres die Möglichkeit gegeben ist. Es ist aber auch nicht etwa angängig anzunehmen, es seien nur soviel „Kantenionen“ vorhanden, als einem Gleichgewicht entspricht; das würde unter anderem zu den schon mehrfach besprochenen Schwierigkeiten führen (siehe Anmerkung zu Punkt 22).

Zu Punkt 22. Selbst nach SMEKAL ist auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials die Leitfähigkeit des *α-AgJ* nicht von Vorgeschichte, Korngrösse und dergleichen abhängig; also ist sie lediglich eine Funktion der Temperatur. D. h. aber doch — wenn man überhaupt „Lockerstellen“ als bestimmend für die Grösse der Leitfähigkeit ansieht —, dass dann deren Zahl lediglich als durch die Temperatur bedingt angenommen werden muss (dafür dass sich immer dieselbe Zahl von Lockerstellen ausbilden kann, wird von SMEKAL das grosse Rekristallisationsvermögen als Grund angeführt); da ferner nach SMEKAL die Absolutzahl der „Lockerstellen“ pro Volumeinheit sehr klein ist, so folgt zwingend eine grosse Auflockerungswärme und damit eine starke Temperaturabhängigkeit, im Widerspruch mit dem Experiment[1]).

Zu Punkt 23. SMEKAL greift mich mit folgenden Worten an: „Entgegen der Behauptung des Herrn JOST ist die Metallfadenbildung in verschiedenen festen Ionenleitern von mir als ein Argument gegen Lockerionenleitung nicht angeführt worden“ (von mir gesperrt).

Ich bemerke zunächst, dass der angegriffene Satz in meiner Arbeit lautet: „Den Hinweis darauf, dass bei *α-AgJ* ebenso wie bei anderen Lockerionenleitern bei der Elektrolyse keine Metallfäden hindurchwachsen, wird man als Argument für Lockerionenleitung nicht anerkennen können, nachdem SMEKAL früher gerade die Tatsache, dass bei der Elektrolyse fester Salze Metallfadenbildung auftritt, als wesentliches Argument für die Aufstellung der Lockerstellenhypothese benutzt hat.“

[1]) Siehe W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 101. 1929.

Ich stelle dazu weiter fest, dass ich die in meiner Arbeit enthaltene, soeben wörtlich zitierte Aussage vollkommen aufrecht erhalten kann, da sie sich auf folgende Aussagen von SMEKAL stützt.

1. „Eine tatsächliche, noch unverstandene Gemeinsamkeit des *α-AgJ* (und ebenso des *CuJ*) mit den ‚schlechten' Lockerionenleitern besteht in der Eigentümlichkeit, dass hier bei Dauerelektrolyse nirgends eine merkliche Metallfadenbildung gefunden wird, wogegen diese regelmässig bei Gitterionenleitern auftritt"[1].

2. „Die Annahme, dass ... Platzwechselprozesse ... auf innere Oberflächen beschränkt sind, erscheint in der Tat durch mancherlei experimentelle Tatsachen direkt bestätigt zu werden. Als gröbstes Phänomen kommt hier die bekannte Faden- und Brückenbildung in Betracht, welche die wohldefinierten Stromleitungsbahnen bei grösseren Stromstärken sogar makroskopisch sichtbar machen kann ..."[2].

Im vorangehenden habe ich die wesentlichsten Punkte der „Bemerkungen" von SMEKAL besprochen und gezeigt, dass die dort vertretenen Ansichten sich nicht aufrecht erhalten lassen. Ich habe mich der Kürze halber auf eine Diskussion der wesentlichsten Punkte beschränkt, möchte aber bemerken, dass auch die nicht ausdrücklich erwähnten Punkte an meinen Überlegungen nichts ändern, und dass auch gegen sie entscheidende Widersprüche geltend gemacht werden müssen. Ich muss es dem Leser überlassen, sich durch eigenes Studium, insbesondere der zitierten Literatur, ein Urteil darüber zu bilden.

[1]) A. SMEKAL, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 66, Anm. 1. 1929. [2]) A. SMEKAL, Physikal. Z. **26**, 708. 1925.

Hannover, Institut f. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.

Bemerkung der Redaktion zur Diskussion Smekal-Jost.

(Eingegangen am 11. 3. 30.)

Herr Smekal hat nach einer langen Besprechung, die wir mit den beteiligten Herren hatten, die Berechtigung eines Teils der vorstehenden Ausführungen des Herrn Jost anerkannt. Auch wo keine Einigung erzielt wurde, soll nach einem von beiden Parteien gebilligten Übereinkommen keine weitere Auseinandersetzung erfolgen, bevor nicht wesentliches neues experimentelles Material beigebracht worden ist.

Vorläufige Mitteilung.

Berechnung der Aktivierungsenergie bimolekularer Reaktionen.

Von

Henry Eyring[1]).

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 3. 3. 30.)

Eine Regel für die Berechnung der Aktivierungsenergie bimolekularer Gasreaktionen wird auf bekannte Fälle angewendet und die berechneten Ergebnisse mit den Experimenten verglichen.

Im folgenden wird eine Regel angegeben, welche es gestattet, Aktivierungswärmen aus der Dissoziationswärme der Bindungen, die gebildet oder gesprengt werden, und aus der Wärmetönung der Reaktion zu berechnen. Die theoretische Unterlage für diese Regel, die vorerst nur an homogenen bimolekularen Reaktionen geprüft wird, wird später gegeben werden. Prinzipiell ist aber diese Betrachtung auch auf andere Reaktionen anwendbar.

Wir betrachten eine Reaktion $A+B \rightarrow C+D+W$, bei der W immer ein positives Vorzeichen hat und die Wärmetönung der Reaktion bedeutet. Irgendwelche Bindungen sollen gesprengt werden, deren Dissoziationswärme als $y_1 > y_2 > y_3 > \ldots$ gesetzt werden soll, und Bindungen sollen sich bilden, deren Dissoziationswärme wir als $x_1 > x_2 > x_3 > \ldots$ setzen. Dann ist die Aktivierungsenergie $E = \frac{Z}{2}$, wo Z von den beiden Werten y_1 und $x_1 - W$ den grösseren bedeutet.

Reaktionen	Massgebende Bindung	Wärmetönung in kcal	$E=\frac{Z}{2}$ in kcal ber.	E in kcal gef.
$J_2 + H_2 \rightarrow 2\,HJ$	$y_1 = H-H = 100$ kcal	2·8	50	40
$2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2$	$x_1 = O-O = 130$ „	68·8	30·6	29·6
$2\,Cl_2O \rightarrow 2\,Cl_2 + O_2$	$y_1 = Cl-O = 52$ „	36·6	26	22
$2\,CH_3CHO \rightarrow 2\,CH_4 + 2\,CO$	$y_1 = C-H = 87$ „	2·4	43·5	45
$2\,N_2O \rightarrow 2\,N_2 + O_2$	$y_1 = N-O = 110$ „	34	55	55·5
$2\,NO_2 \rightarrow 2\,NO + O_2$	$y_1 = O-O = 76$ „	13	38	32

[1]) HENRY EYRING, National Research Fellow.

Für Stickoxydul wurde die Formel $N.N.O$ genommen. In diesem Falle wurde schätzungsweise 110 für die $N-O$-Bindung genommen, was von der Wirklichkeit nicht sehr weit entfernt sein kann.

Die Formel $N-O$ wurde für Stickstoffdioxyd genommen, wobei

$$\begin{array}{c} N-O \\ \diagdown\;\diagup \\ O \end{array}$$

alle Bindungen gleichgesetzt werden. Wenn ein Sauerstoff stärker als der andere gebunden ist, würde die Übereinstimmung noch besser sein. Weiteres experimentelles Material zur Prüfung der hier beschriebenen Regel ist wegen der nicht bestimmten Werte von E (der Aktivierungsenergie) schwer zu erhalten.

Herrn Prof. Polanyi möchte ich auch an dieser Stelle für wertvolle Besprechungen herzlichst danken.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.